# Über Systeme vom Typ $Sr_8SrB_2^{3+} \square M_4^{6+}O_{24}$

(B = La, Pr, Nd, Sm-Lu, Y; M = W, Te)

Sensibilisierte IR-Emission und Phasenverhältnisse

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

K. Karin Cloß
aus Reutlingen

1985

# Über Systeme vom Typ $Sr_8SrB_2^{3+} \square M_4^{6+}O_{24}$

(B = La, Pr, Nd, Sm-Lu, Y; M = W, Te)

Sensibilisierte IR-Emission und Phasenverhältnisse

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

K. Karin Cloß
aus Reutlingen

1985

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Mai 1985

| | |
|---|---|
| Dekan: | Professor Dr. K.-A. Kovar |
| 1. Berichterstatter: | Professor Dr. S. Kemmler-Sack |
| 2. Berichterstatter: | Professor Dr. J. Strähle |

Meinen Eltern

Meiner verehrten Lehrerin,

Frau Professor Dr. Sibylle Kemmler-Sack

danke ich herzlich
für die Überlassung des Themas, die Anleitung und das beständige Interesse am Werden der vorliegenden Arbeit verbunden mit wertvollen Anregungen und Diskussionen.

Frau R.Hüpper gilt mein Dank für die Anfertigung der Zählrohraufnahmen sowie Herrn Professor Dr. E.Lindner und Herrn G.Farag für die Messung der FIR-Spektren.

Allen ehemaligen und derzeitigen Kollegen möchte ich für die entgegenkommende Zusammenarbeit und die Pflege eines angenehmen Arbeitsklimas herzlich danken.

# INHALTSÜBERSICHT


Seite

1. Einleitung ..... 1

2. Verbindungen vom Typ
$TT\text{-}Sr_8SrGd_{2-(w+x+y+z)}Ln^1_wLn^2_xLn^3_yLn^4_z\square W_4O_{24}$ ..... 2

2.1. Einführung ..... 2

2.2. Darstellung und Struktur ..... 4

2.3. Optische Untersuchungen ..... 7

2.3.1. Verbindungen vom Typ
$TT\text{-}Sr_8SrGd_{2-(w+x)}Ln^1_wLn^2_x\square W_4O_{24}$
$w = 0{,}05$; $x = 0{,}1$; $Ln^1$ = Ho,Er,Tm; $Ln^2$ = Yb ..... 7

2.3.1.1. Diffuse Reflexionsspektren ..... 7

2.3.1.2. Anregungs- und Emissions-Spektren ..... 9

2.3.2. Verbindungen vom Typ
$TT\text{-}Sr_8SrGd_{2-(w+x)}Ln^1_wLn^2_x\square W_4O_{24}$
$w = 0{,}05$; $x = 0{,}1$; $Ln^1$ = Yb; $Ln^2$ = Nd ..... 14

2.3.2.1. Diffuse Reflexionsspektren ..... 14

2.3.2.2. Anregungs- und Emissionsspektren ..... 14

2.3.3. Verbindungen vom Typ
$TT\text{-}Sr_8SrGd_{2-(w+x)}Ln^1_wLn^2_x\square W_4O_{24}$
$w = 0{,}05$; $x = 0{,}1$; $Ln^1/Ln^2$ = Ho/Er; Ho/Tm; Tm/Er ... 16

2.3.3.1. Diffuse Reflexionsspektren ..... 16

2.3.3.2. Anregungs- und Emissions-Spektren ..... 19

2.3.4. Verbindungen vom Typ
$TT\text{-}Sr_8SrGd_{2-(w+x+y)}Ln^1_wLn^2_xLn^3_y\square W_4O_{24}$
$w = x = y = 0{,}05$; $Ln^1/Ln^2/Ln^3$ = Ho/Er/Tm;
Ho/Er/Yb; Ho/Tm/Yb ..... 31

2.3.4.1. Diffuse Reflexionsspektren ..... 31

2.3.4.2. Anregungs- und Emissions-Spektren ..... 33

Seite

2.3.5. Verbindungen vom Typ
TT-$Sr_8SrGd_{2-(w+x+y+z)}Ln^1_wLn^2_xLn^3_yLn^4_z\square W_4O_{24}$
$w=x=y=z=0,05$; $Ln^1/Ln^2/Ln^3/Ln^4$ = Ho/Er/Tm/Yb . . . . 36
2.3.5.1. Diffuse Reflexionsspektren . . . . . 36
2.3.5.2. Anregungs- und Emissions-Spektren . . . . . 38
2.3.6. Diskussion der Ergebnisse aus 2.3.1. bis 2.3.5. . . 40
2.3.7. Emissionen im sichtbaren Gebiet und nahen IR 46
2.3.8. Versuche zur Verbesserung der Farbtrennung . . . . 54
2.3.8.1. Einführung . . . . . 54
2.3.8.2. Rot/Blau-Trennung . . . . . 55
3. Verbindungen der Zusammensetzung
$Sr_8SrLn_2^{3+}\square Te_4O_{24}$ . . . . . 60
3.1. Darstellung und Struktur . . . . . 60
3.2. Röntgenographische Untersuchungen . . . . . 61
3.3. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen . . . . 70
3.4. Optische Untersuchungen . . . . . 74
3.4.1. Diffuse Reflexions-, Anregungs- und
Emissionsspektren . . . . . 74
3.5. Diskussion . . . . . 77
4. Experimenteller Teil . . . . . 79
4.1. Ausgangsmaterialien . . . . . 79
4.2. Durchführung der Festkörperreaktionen . . . . . 79
4.3. Röntgenographische Untersuchungen . . . . . 80
4.3.1. Grundlagen . . . . . 80
4.3.2. Aufnahmetechnik . . . . . 81
4.3.3. Intensitätsberechnungen . . . . . 81
4.4. Diffuse Reflexionsspektren . . . . . 82
4.5. IR-spektroskopische Messungen . . . . . 83
4.6. FIR-spektroskopische Messungen . . . . . 83
4.7. Raman-spektroskopische Messungen . . . . . 83

Seite

4.8. Lumineszenzmessungen . . . . . 84
4.8.1. Anlage . . . . . 84
4.8.2. Tieftemperaturmessungen . . . . . 85
4.8.3. $S_{norm}$-Werte . . . . . 85
4.9. Analysen . . . . . 85
4.10. Dichtebestimmung . . . . . 86
L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S . . . . . 87

## 1. Einleitung

Sauerstoffperowskite besitzen die allgemeine Zusammensetzung $ABO_3$. Durch entsprechende Wahl der A- und B-Ionen lassen sich die Eigenschaften in weiten Grenzen variieren (1,2).
Eine Gruppe von Perowskiten leitet sich von Verbindungen des Typs $A^{2+}X^{2+}_{1/2}M^{6+}_{1/2}O_3 \equiv A^{2+}_2X^{2+}M^{6+}O_6$ mit $A^{2+} = X^{2+}$ ab, indem die zweiwertigen mit X bezeichneten Ionen durch dreiwertige B-Ionen ersetzt und zur Ladungskompensation eine entsprechende Anzahl an Fehlstellen eingeführt werden:
$3X^{2+} \longrightarrow 2B^{3+} + \square$ ; allgemeine Formel $X^{2+}_{3-3x}B^{3+}_{2x}\square M^{6+}O_6$. Mit $M^{6+}$ = W sind aus dieser Reihe Verbindungen für x = 1/4 ($X_2X_{1/4}B_{1/2}\square_{1/4}WO_6 \equiv X_8XB_2\square W_4O_{24}$; X = Ba (3); X = Sr (4); x = 1/3 ($X_2B_{2/3}\square_{1/3}WO_6 \equiv X_6B_2\square W_3O_{18}$; X = Ba, Sr (5,6) und x = 1/2 ($X_{3/2}B\square_{1/2}WO_6 \equiv X_3B_2\square W_2O_{12}$; X = Ba (7); X = Sr (8); X = Ca (9)) bekannt.
Für $M^{6+}$ = Te konnte kürzlich ein erster Vertreter mit x = 1/2 der Zusammensetzung $Ca_3La_2\square Te_2O_{12}$ erhalten werden (10).
Einige der angeführten Verbindungen zeigen bei Aktivierung mit dreiwertigen Seltenen Erden Photolumineszenz im sichtbaren Gebiet und/oder nahen IR.

Eigene Untersuchungen beschäftigten sich bereits mit der Photolumineszenz im System vom Typ $Sr_8SrGd_2\square W_4O_{24}$ bei Aktivierung mit $Ln^{3+}$ = Pr, Nd, Sm-Yb. Die Ergebnisse sind in zwei in der Anlage beigefügten Veröffentlichungen

a) K.K. Cloß u. S. Kemmler-Sack,
Lumineszenz des Selten Erd-aktivierten polymorphen Perowskits $Sr_2Sr_{1/4}Gd_{1/2}\square_{1/4}WO_6$ (= $Sr_8SrGd_2\square W_4O_{24}$)
J.Solid State Chem. 48, 295-299 (1983)

b) K.K. Cloß, S. Kemmler-Sack u. W. Wischert,
Neue Selten-Erd-aktivierte IR-Emitter
J.Solid State Chem. 56, 126-129 (1985)

zusammengefaßt. Aufbauend auf diesen Resultaten wird in einem ersten Teil der Arbeit die Sensibilisierung der IR-Emission in den Tieftemperaturmodifikationen vom Typ $Sr_8SrGd_2\square W_4O_{24} : Ln^{3+}$ durch Einbau eines zweiten, als Sensibilisator wirkenden Seltenen Erds untersucht.

Der zweite Teile der Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung von $Te^{6+}$-Verbindungen aus der Reihe $Sr_{3-3x}Ln^{3+}_{2x}\square_x TeO_6$ für x = 1/4 : $Sr_8Sr\square Ln^{3+}_2\square Te_4O_{24}$ mit Ln = Seltene Erden, La, Y und der Untersuchung ihrer Eigenschaften.

## 2. Verbindungen vom Typ $TT\text{-}Sr_8SrGd_{2-(w+x+y+z)}Ln^1_wLn^2_xLn^3_yLn^4_z\square W_4O_{24}$

### 2.1. Einführung

Der Perowskit $Sr_8SrGd_2\square W_4O_{24}$ ist polymorph und wandelt sich reversibel von einer kubischen Hochtemperatur-Modifikation ($HT\text{-}Sr_8SrGd_2\square W_4O_{24}$) in eine hexagonale Tieftemperatur-Form ($TT\text{-}Sr_8SrGd_2\square W_4O_{24}$) um (4). Bei Aktivierung mit dreiwertigen Seltenen Erden: $Sr_8SrGd_2\square W_4O_{24} : Ln^{3+}$ hat die Phasenumwandlung einen starken Einfluß auf die Photolumineszenz. Bei gleicher Aktivatorkonzentration zeigen die TT-Modifikationen stets die intensivere Emission, so daß für die folgenden Untersuchungen ausschließlich $TT\text{-}Sr_8SrGd_2\square W_4O_{24}$ als Wirtsgitter Verwendung fand.

Das reine Wirtsgitter $TT\text{-}Sr_8SrGd_2\square W_4O_{24}$ zeigt eine starke optische Absorption, die bei ~ 20 400 $cm^{-1}$ einsetzt.

Es handelt sich um einen charge transfer vom Sauerstoff zum sechswertigen Wolfram, der in den für oktaedrische $WO_6$-Gruppen üblichen Bereich fällt (11). Nach Anregung in die Bandkante wird bei 77 K eine blaue Emission (breite Bande mit Maximum bei 20 500 $cm^{-1}$) beobachtet. Das zugehörige Anregungsmaximum liegt bei ~ 33 000 $cm^{-1}$. Die Stokes'sche Verschiebung beträgt 12 500 $cm^{-1}$. Bei Raumtemperatur (RT) ist die Lumineszenz weitgehend thermisch gelöscht.

Intensive IR-Emissionen werden sowohl bei breitbandiger als auch schmalbandiger Anregung für $TT\text{-}Sr_8SrGd_2\square W_4O_{24}$ bei Aktivierung mit $Ln^{3+}$ = Nd, Ho, Er, Tm, Yb erhalten (17,23). Die Bandenlagen und ihre Zuordnung sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die intensivsten Emissionsmaxima liegen bei ~ 1,07 µ (Nd); ~ 2,08 µ (Ho); ~ 1,55 µ (Er); ~ 1,87 µ (Tm) und ~ 1,02 µ (Yb) und lassen sich in den diffusen Reflexionsspektren als Emissionen neben

den üblichen 4f → 4f-Absorptionen erkennen. Die Anregungsspektren zeigen, daß mit Ausnahme von $Ln^{3+}$ = Nd sowohl eine Anregung über die 4f → 4f-Übergänge des Aktivators als auch über die $WO_6$-Gruppen des Wirtsgitters möglich ist. Die Wahrscheinlichkeit einer Übertragung der Anregungsenergie von den $WO_6$-Gruppen auf die $Ln^{3+}$-Aktivatoren nimmt jeweils bei Temperaturerniedrigung zu. Nachdem Untersuchungen an anderen Wirtsgittern (9, 12,13,14, 15,16) ergaben, daß die IR-Emission des Aktivators durch Einbau eines zweiten Seltenen Erds sensibilisiert werden kann, wurde in TT-$Sr_8SrGd_2\square W_4O_{24}$ zunächst Zweier-, dann Dreier- und Vierer-Kombinationen der Ionen $Ho^{3+}$, $Er^{3+}$, $Tm^{3+}$ und $Yb^{3+}$ eingebaut und die Photolumineszenz im nahen IR untersucht. Gegenstand weiterer Untersuchungen ist die Ionenkombination $Yb^{3+}/Nd^{3+}$.

Tabelle 1: IR-Emissionen bei RT ($cm^{-1}$)

| $Ln^{3+}$ | Banden-lage | Zuordnung | $Ln^{3+}$ | Banden-lage | Zuordnung |
|---|---|---|---|---|---|
| Nd | 7 350 | $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ | Er | 6 480 | $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ |
| | 9 310 | $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ | | 10 140 | $^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ |
| | 10 930 [a] | $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ | | | |
| | | | Tm [b] | 5 170 | $^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ |
| | | | | 5 520 | |
| Ho | 5 050 | $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ | | 6 700 | $^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$ |
| | 8 540 | $^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$ | | | |
| | 11 100 | $^5I_5 \rightarrow {}^5I_8$ | Yb | 9 800 [a] | $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ |

[a] aus den diffusen Reflexionsspektren

[b] Termbezeichnung nach (12)

## 2.2. Darstellung und Struktur

$W^{6+}$-haltige Sauerstoffperowskite der Zusammensetzung $Sr_8SrGd_{2-(w+x+y+z)}Ln^1_wLn^2_xLn^3_yLn^4_z\square W_4O_{24}$ konnten nach intensivem Verreiben der stöchiometrisch eingesetzten Ausgangsverbindungen und anschließendem Glühen erhalten werden. Die HT- Modifikationen benötigten Temperaturen um 1200°C; die Umwandlung nach TT gelang bei 900°C. Die Gitterkonstanten der dotierten kubischen HT-Form als auch der dotierten hexagonalen TT-Form stimmen im Rahmen der Fehlergrenze mit denjenigen des undotierten, reinen Wirtsgitters $Sr_8SrGd_2\square W_4O_{24}$ (HT-Form: a = 2 x 8,23$_4$ Å; TT-Form: a = 9,95$_4$ Å; c = 19,04 Å) überein (4). Für die HT- und TT-Modifikationen fielen gut gesinterte, röntgenographisch einheitliche Pulver an. Die zur Umwandlung nach TT benötigten Reaktionszeiten und -temperaturen sind in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2: Reaktionszeiten für die Umwandlung HT ⟶ TT der Verbindungen vom Typ $Sr_8SrGd_{2-(w+x+y+z)}Ln^1_wLn^2_xLn^3_yLn^4_z\square W_4O_{24}$

| TT-$Sr_8SrGd_{2-(w+x)}Ln^1_wLn^2_x\square W_4O_{24}$ | 900°C | x |
|---|---|---|
| $Sr_8SrGd_{1,85}Ho_{0,05}Yb_{0,1}\square W_4O_{24}$ | 2x2d;1x3d;1x4d;1x6d | 17d |
| $Er_{0,05}Yb_{0,1}$ | 3x2d;1x3d;1x4d;1x6d | 19d |
| $Tm_{0,05}Yb_{0,1}$ | 3x2d;1x3d;1x4d;1x6d | 19d |
| $Sr_8SrGd_{1,85}Yb_{0,05}Nd_{0,1}\square W_4O_{24}$ | 1x1d;1x2d;1x6d | 9d |
| $Ho_{0,05}Er_{0,1}$ | 2x2d;1x3d;1x4d;1x6d | 17d |
| $Ho_{0,1}Er_{0,05}$ | 1x1d;1x2d;1x6d | 9d |
| $Ho_{0,05}Tm_{0,1}$ | 2x2d;1x3d;1x4d;1x6d | 17d |
| $Ho_{0,1}Tm_{0,05}$ | 1x1d;2x2d;1x6d | 11d |
| $Tm_{0,05}Er_{0,1}$ | 2x2d;1x3d;1x4d;1x6d | 17d |
| $Tm_{0,1}Er_{0,05}$ | 3x2d;1x3d;1x4d;1x6d | 19d |

Fortsetzung Tabelle 2:

| | 900°C | x |
|---|---|---|
| TT-$Sr_8SrGd_{2-(w+x+y)}Ln^1_wLn^2_xLn^3_y\square W_4O_{24}$ | | |
| TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Ho_{0,05}Er_{0,05}Tm_{0,05}\square W_4O_{24}$ | 1x1d;1x2d;1x3d;2x6d | 18d |
| $Ho_{0,05}Er_{0,05}Yb_{0,05}$ | 1x1d;1x2d;1x3d;2x6d | 18d |
| $Ho_{0,05}Tm_{0,05}Yb_{0,05}$ | 1x1d;1x2d;1x3d;2x6d | 18d |
| TT-$Sr_8SrGd_{2-(w+x+y+z)}Ln^1_wLn^2_xLn^3_yLn^4_z\square W_4O_{24}$ | | |
| $HoO,05Er_{0,05}Tm_{0,05}Yb_{0,05}$ | 2x1d;1x2d;1x3d;1x5d;3x6d | 30d |

x = Summe an Glühtagen

## 2.3. Optische Untersuchungen

### 2.3.1. Verbindungen vom Typ TT-$Sr_8SrGd_{2-(w+x)}Ln^1_wLn^2_x\square W_4O_{24}$

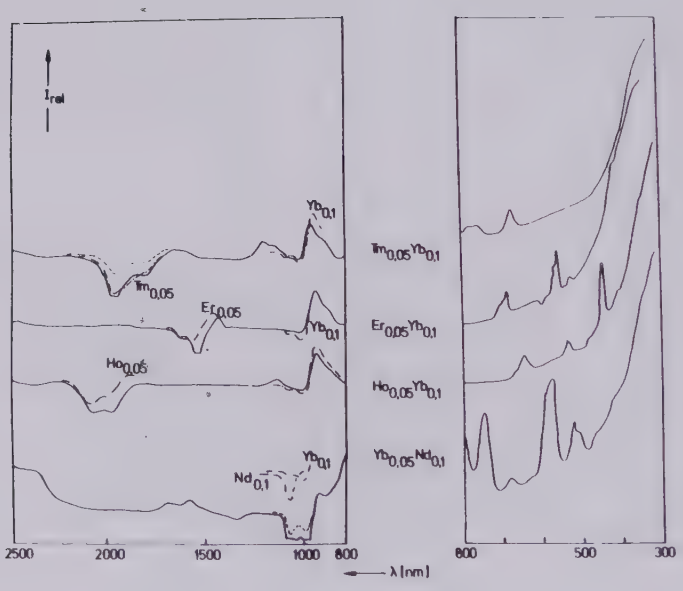
$w = 0,05$ ; $x = 0,1$ $\quad Ln^1$ = Ho, Er, Tm ; $Ln^2$ = Yb

#### 2.3.1.1. Diffuse Reflexionsspektren

Die bei breitbandiger Einstrahlung erhaltenen diffusen Reflexionsspektren zeigen neben den üblichen 4f ⟶ 4f-Absorptionen die verstärkten bzw. geschwächten oder unveränderten $Ln^{3+}$-Emissionen sowie den im kurzwelligen liegenden CT-Anstieg innerhalb der $WO_6$-Gruppen. Die Spektren der entsprechenden einfach aktivierten Verbindungen sind zum Vergleich ausschnittsweise mitaufgenommen.

In den Kombinationen Ho/Yb, Er/Yb wirkt $Yb^{3+}$ sensibilisierend auf die Aktivatoremission. Die Intensität des $Ho^{3+}$-Übergangs $^5I_7 \longrightarrow {}^5I_8$ nimmt hierbei um ~10 % und diejenige der $Er^{3+}$-Emission $^4I_{13/2} \longrightarrow {}^4I_{15/2}$ um ~60 % zu. Der Sensibilisatorübergang $^2F_{5/2} \longrightarrow {}^2F_{7/2}$ (Yb) verliert für das Ho/Yb-Paar etwa 25 % und bei Er/Yb etwa 35 % Intensität.
Für das System Tm/Yb führt die Doppeldotierung zu einer Verminderung der $Tm^{3+}$-Emission um ~50 % während die $Yb^{3+}$-Emission ~70 % Intensität einbüßt (Abb. 1). Die aus den diffusen Reflexionsspektren erhaltenen relativen Emissionsintensitäten sind in Tabelle 8 zusammengefaßt. Wie aus den Prozentangaben sowie Abb. 1 hervorgeht, weisen die diffusen Reflexionsspektren neben der intensivsten $Ln^1$-Emission immer auch noch eine $Ln^2$-Emission auf, woraus eine unvollständige Energieübertragung $Ln^2 \longrightarrow Ln^1$ hervorgeht. Informationen über die Energieübertragung Sensibilisator ($Ln^2$) ⟶ Aktivator ($Ln^1$) liefern die Anregungs- und Emissionsspektren.

Abb. 1: Diffuse Reflexionsspektren für $TT\text{-}Sr_8SrGd_{2-(w+x)}Ln^1_wLn^2_x\square W_4O_{24}$ mit $Ln^1$ = Ho, Er, Tm; $Ln^2$ = Yb jeweils w = 0,05 und x = 0,1 (---- halbe Registrierintensität) sowie die Ionenkombination $Yb_{0,05}/Nd_{0,1}$.
Ausschnittsweise mitaufgenommen sind die Spektren für $TT\text{-}Sr_8SrGd_{2-w}Ln_w\square W_4O_{24}$ mit Ln = Ho, Er, Tm, Yb, Nd, w = 0,05 bzw. 0,1 (–•–•–•–).



2.3.1.2. Anregungs- und Emissions-Spektren

Für die Kombination Ho/Yb zeigt das Anregungsspektrum in die intensivste $Ho^{3+}$-Emission $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ sowohl für RT als auch 77 K die 4f $\rightarrow$ 4f-Übergänge des $Ho^{3+}$ sowie den $Yb^{3+}$-Übergang $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ bei 11 050 $cm^{-1}$. Eine $WO_6$-Bande ist bei RT sehr schwach um ~ 31 250 $cm^{-1}$ und für 77 K um ~ 32 600 $cm^{-1}$ erkennbar. Die Bandenlagen und Zuordnungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3 : Bandenlagen, relative Intensitäten und Zuordnung des Anregungsspektrums von $TJ\text{-}Sr_8SrGd_{1,85}Ho_{0,05}Yb_{0,1}\square W_4O_{24}$

| RT | | 77 K | | |
|---|---|---|---|---|
| $E(cm^{-1})$ | $I_{rel}(\%)$ | $E(cm^{-1})$ | $I_{rel}(\%)$ | Zuordnung |
| 11 110 | 100 | 11 000 | 100 | $^5I_8 \rightarrow {}^5I_5$(Ho); $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$(Yb) |
| 15 090 | 20 | 15 700 | 14 | $^5I_8 \rightarrow {}^5F_5$(Ho) |
| 18 180 | 5 | | | $^5I_8 \rightarrow {}^5S_2$, $^5F_4$(Ho) |
| 21 790 | 90 | 21 790 | 90 | $^5I_8 \rightarrow {}^3K_8$, $^5G_6$(Ho) |
| 27 550 | 15 | 27 700 | 25 | $^5I_8 \rightarrow {}^3H_5$, $^3H_6$(Ho) |
| 31 300 | | 32 600 | | CT($WO_6$) |

Bei Einstrahlung im Bereich des Sensibilisatorterms $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ tritt bei RT und 77 K die $Ho^{3+}$-Emission $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ auf. Nach Anregung in den intensivsten Aktivatorübergang $^5I_8 \rightarrow {}^3K_8$, $^5G_6$ werden bei RT die $Ho^{3+}$-Maxima $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ (5 000 $cm^{-1}$), $^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$ (8 600 $cm^{-1}$) und $^5I_4 \rightarrow {}^5I_8$ (12 840 $cm^{-1}$) beobachtet. Das entsprechende 77 K Spektrum zeigt deutlich das $Ho^{3+}$-Maximum $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$. Die anderen $Ho^{3+}$-Übergänge sind nicht mehr aufgelöst. Es tritt statt dessen eine breite Bande im Bereich von 14 000 - 7 700 $cm^{-1}$ auf. Ein Vergleich mit dem entsprechenden Spektrum der einfachaktivierten $Ho_{0,1}$-Verbindung zeigt, daß zu dieser Bande unter

anderem auch der $Yb^{3+}$-Übergang $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ einen Beitrag liefert, da die Intensität im Vergleich zum intensivsten $Ho^{3+}$-Übergang ($^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$) hier um den Faktor 2 zugenommen hat.

Eine Energieübertragung $Yb^{3+} \rightarrow Ho^{3+}$ ist von $^2F_{5/2}$ (Yb, 10000 $cm^{-1}$) auf $^5I_6$ (Ho, 8 540 $cm^{-1}$) mit anschließendem strahlungslosem Übergang nach $^5I_7$ (Ho) möglich (12). Dabei ist eine Abgabe von Phononen an das Gitter erforderlich, da der Aktivatorterm um ~ 1 500 $cm^{-1}$ gegenüber dem Sensibilisatorniveau abgesenkt ist. Diese Energiedifferenz kann von den $WO_6$-Gruppen des Wirtsgitters aufgenommen werden. Die totalsymmetrische Valenzschwingung liegt bei ~ 800 $cm^{-1}$ (15,16). Wie bereits aus den diffusen Reflexionsspektren hervorging, erfolgt im vorliegenden Fall keine vollständige Energieübertragung $Yb^{3+} \rightarrow Ho^{3+}$.

Für die Kombination $Er^{3+}/Yb^{3+}$ ist nach (12) mit einem Energietransfer von $^2F_{5/2}$ (Yb, ~ 10 000 $cm^{-1}$) nach $^4I_{11/2}$ (Er, ~ 10 300 $cm^{-1}$) und anschließender strahlungsloser Desaktivierung nach $^4I_{13/2}$ zu rechnen. Das Transferausgangs- und Endniveau besitzen hierbei nahezu die selbe Energie. Das RT-Anregungsspektrum der intensivsten $Er^{3+}$-Emission $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ zeigt neben $Er^{3+}$-Banden auch den $Yb^{3+}$-Übergang $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$. Die relativen Intensitäten bezogen auf die Bande bei ~ 11 000 $cm^{-1}$ zeigen zwischen RT und 77 K keine Veränderung, mit Ausnahme des Gittermaximus (CT($WO_6$)), welches in Analogie zum reinen Wirtsgitter an Intensität gewinnt. Weiter Bandenlagen und Zuordnungen können Tabelle 4 entnommen werden.

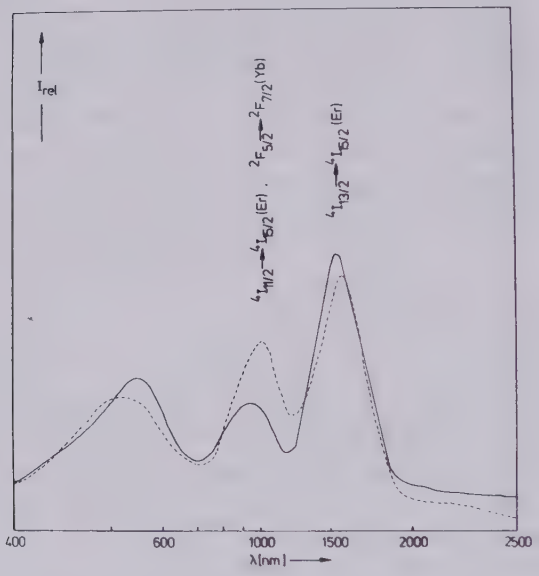
Tabelle 4 : Bandenlagen, relative Intensitäten und Zuordnung des Ausgangsspektrums von TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Er_{0,05}Yb_{0,1}\square W_4O_{24}$

| RT | | 77 K | | |
|---|---|---|---|---|
| $E(cm^{-1})$ | $I_{rel}(\%)$ | $E(cm^{-1})$ | $I_{rel}(\%)$ | Zuordnung |
| 10 890 | 100 | 11 100 | 100 | $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$(Yb); $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$(Er) |
| 15 385 | 14 | 15 080 | 12 | $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$(Er) |
| 19 270 | 14 | 19 500 | 9 | $^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$(Er) |
| 21 600 | 4 | 21 740sh | 5 | $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$(Er) |
| 26 320 | 32 | 26 525 | 35 | $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$(Er) |
| 31 350 | | 32 360 | | $CT(WO_6)$ |

Bei Anregung in den intensivsten Aktivatorübergang $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ zeigt das Emissionsspektrum für RT und 77 K die $Er^{3+}$-Bande $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ sowie eine Emission um ~10 000 $cm^{-1}$, die sich dem $Er^{3+}$-Übergang $^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ und/oder der $Yb^{3+}$-Bande $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ zuordnen ließe.
Bei Einstrahlung in den $CT(WO_6)$ bei 77 K tritt neben dem $Er^{3+}$-Übergang $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ die $Er^{3+}$-Bande bei ~10 300 $cm^{-1}$ auf.
Ein Vergleich mit der einfachaktivierten Verbindung (TT-$Sr_8SrGd_{1,9}Er_{0,1}\square W_4O_{24}$) ergibt eine Verschlechterung der relativen Emissionsintensität bei Doppeldotierung um den Faktor 0,8. Besonders deutlich wird hierbei, daß die Bande um ~10 000 $cm^{-1}$ durch eine Überlagerung der $Er^{3+}$- und $Yb^{3+}$-Emission entsteht, denn es erfolgt eine Verschiebung und Intensitätssteigerung dieser Bande um etwa den Faktor 2 gegenüber der intensivsten $Er^{3+}$-Emission $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Zum Vergleich ist das Spektrum der einfachaktivierten Verbindung TT-$Sr_8SrGd_{1,9}Er_{0,1}\square W_4O_{24}$ in Abb. 2 mit aufgenommen.

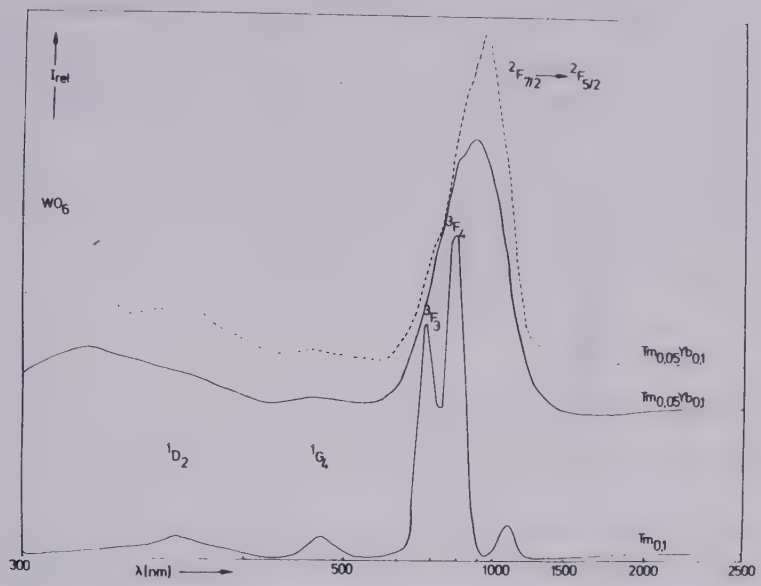
Bei Dotierung mit der Kombination Tm/Yb zeigt das Anregungsspektrum für die intensivste $Tm^{3+}$-Emission $^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ die $Tm^{3+}$-Übergänge $^3F_3$, $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$, oft nur als Schultern oder Unsymmetrie erkennbar, sowie die $Yb^{3+}$-Bande $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ und das $WO_6$-

Abb. 2: Emissionsspektren von TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Er_{0,05}Yb_{0,1}\square W_4O_{24}$ (----) und TT-$Sr_8SrGd_{1,9}Er_{0,1}\square W_4O_{24}$ (——) bei 77 K ($\nu_A \sim 32\ 700\ cm^{-1}$)




Maximum. In Abb. 3 mitaufgenommen ist das Vergleichsspektrum der einfachaktivierten Verbindung TT-$Sr_8SrGd_{1,9}Tm_{0,1}\square W_4O_{24}$. Bei Einstrahlung im Bereich des Sensibilisators $^2F_{7/2} \longrightarrow {}^2F_{5/2}$ wird $Tm^{3+}$-Emission beobachtet deren Intensität bei 77 K um den Faktor 1,6 zunimmt. Wird bei 77 K anstatt in den Sensibilisatorterm in die $Tm^{3+}$-Anregungsbande $^3H_6 \longrightarrow {}^1D_2$ (27 800 $cm^{-1}$) eingestrahlt, zeigt das Emissionsspektrum den $Tm^{3+}$-Übergang $^3F_3, {}^3F_4 \longrightarrow {}^3H_6$ sowie die $Yb^{3+}$-Bande $^2F_{7/2} \longrightarrow {}^2F_{5/2}$ mit gleicher Intensität.

Abb. 3: Anregungsspektren in $^3H_4 \longrightarrow {}^3H_6$ ($Tm^{3+}$) für TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Tm_{0,05}Yb_{0,1}$ $W_4O_{24}$ bei RT (——) und 77 K (-----) sowie für TT-$Sr_8SrGd_{1,9}Tm_{0,1}\square W_4O_{24}$ bei RT (Grundterm $^3H_6$)




Bei Einstrahlung in die $WO_6$-Gruppen werden $Tm^{3+}$- und $Yb^{3+}$-Emission beobachtet, bei 77 K tritt die $WO_6$-Emission hinzu. Nach (12) ist für die Kombination Tm/Yb mit einer Energieübertragung $Yb^{3+} \longrightarrow Tm^{3+}$ zwischen den Termen $^2F_{5/2}$ (Yb, 10 000 $cm^{-1}$) und $^3H_5$ (Tm, ~ 8 300 $cm^{-1}$) zu rechnen, wobei die Energiedifferenz von ~ 1 500 $cm^{-1}$ in Form von Phononen an das Gitter abgegeben werden muß. Im Anschluß daran erfolgt ein strahlungsloser Übergang von $^3H_5$ (Tm) aus zum Emissionsausgangsniveau $^3H_4$ (Tm).

2.3.2. Verbindungen vom Typ TT-$Sr_8SrGd_{2-(w+x)}Ln^1_wLn^2_x\square W_4O_{24}$

$w = 0,05$; $x = 0,1$ $\quad Ln^1 = Yb \quad Ln^2 = Nd$

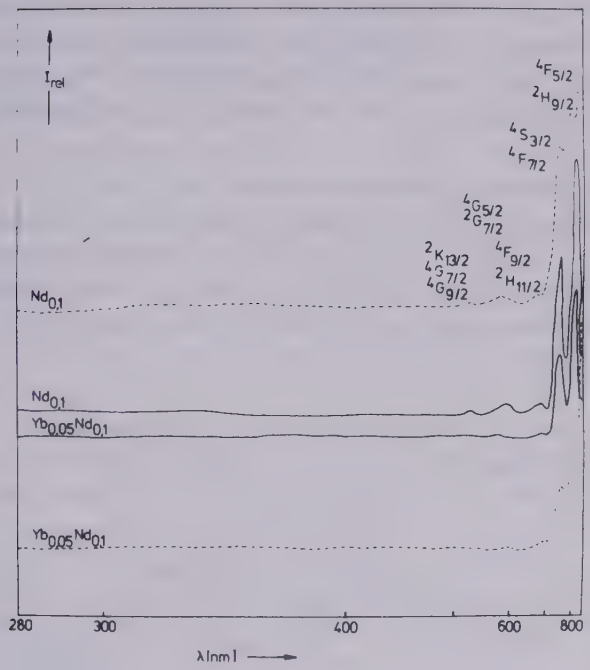
2.3.2.1. Diffuse Reflexionsspektren

Das diffuse Spektrum von TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Yb_{0,05}Nd_{0,1}\square W_4O_{24}$ stellt eine Überlagerung der beiden individuellen Absorptionsspektren dar (Abb. 1). Im Vergleich zu den einfach dotierten Verbindungen TT-$Sr_8SrGd_{1,9}Yb_{0,1}\square W_4O_{24}$ und TT-$Sr_8SrGd_{1,9}Nd_{0,1}\square W_4O_{24}$, ebenfalls in Abb. 1 ausschnittsweise mitaufgenommen, steigt die $Yb^{3+}$-Emission, während die $Nd^{3+}$-Emission mit etwa gleicher Intensität erhalten bleibt. Danach wirkt $Nd^{3+}$ sensibilisierend auf die $Yb^{3+}$-Emission, wie entsprechend der unter (12) angeführten Energietransfer-Schemata zu erwarten ist.

2.3.2.2. Anregungs-Emissions-Spektren

Die intensivsten Emissionsmaxima liegen hier für das Paar $Yb^{3+}/Nd^{3+}$ mit ~ 1,02 µ (Yb) und ~ 1,07µ (Nd) sehr nahe beieinander. Das RT-Anregungsspektrum im Bereich der Yb-Emission $^2F_{5/2} \longrightarrow {}^2F_{7/2}$ zeigt allein $Nd^{3+}$-Banden wovon die im Roten liegenden Übergänge $^4I_{9/2} \longrightarrow {}^4F_{5/2}, {}^2H_{9/2}$ (~ 12 000 $cm^{-1}$) und $^4I_{9/2} \longrightarrow {}^4F_{7/2}, {}^4S_{3/2}$ (~ 13 300 $cm^{-1}$) die größte Intensität besitzen (Abb. 4). Am Lumineszenzverhalten von TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Yb_{0,05}Nd_{0,1}\square W_4O_{24}$ sind die $WO_6$-Gruppen des Wirtsgitters nicht beteiligt (17). Es findet keine Energieübertragung $WO_6 \longrightarrow Ln^1/Ln^2$ statt. Bei Anregung in die $Nd^{3+}$-Übergänge tritt stets eine intensive Emission um ~ 10 000 $cm^{-1}$ auf, welche dem $Yb^{3+}$-Übergang $^2F_{5/2} \longrightarrow {}^2F_{7/2}$ zugeordnet wird. Die stärkste $Nd^{3+}$-Emission $^4F_{3/2} \longrightarrow {}^4I_{11/2}$ besitzt bei RT in etwa gleiche Intensität wie der $Yb^{3+}$-Übergang, woraus folgt, wie bereits in den diffusen Reflexionsspektren ersichtlich, daß die Energieübertragung $Nd^{3+} \longrightarrow Yb^{3+}$ unvollständig bleibt.

Abb. 4: Anregungsspektren in $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ ($Yb^{3+}$) und $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ($Nd^{3+}$)
TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Yb_{0,05}Nd_{0,1}\square W_4O_{24}$ und
TT-$Sr_8SrGd_{1,9}Nd_{0,1}\square W_4O_{24}$ bei RT (——) und 77 K (----)




Entsprechend den unter (12) angeführten Energieübertragungsschemata läßt sich die $Yb^{3+}$-Emission durch Einbau von $Nd^{3+}$ sensibilisieren. Der Energietransfer geht von $^4F_{3/2}$ (Nd, 10 900 $cm^{-1}$) nach $^2F_{5/2}$ (Yb, 10 000 $cm^{-1}$). Zwischen beiden Termen besteht eine Differenz von ~ 900 $cm^{-1}$), die in Form von Phononen an das Gitter angegeben werden muß. Für die Energieübertragung $Nd^{3+} \longrightarrow Yb^{3+}$ ist wegen dieser Energiedifferenz ein Resonanzaustausch auszuschließen, der Übertragungsprozess muß die Abgabe von Phononen an das Gitter miteinschließen.

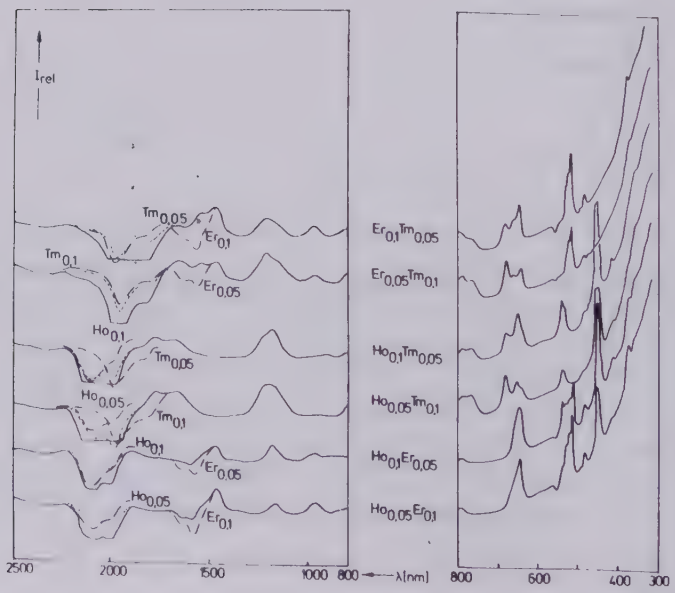
2.3.3. Verbindungen vom Typ TT-$Sr_8SrGd_{2-(w+x)}Ln^1_wLn^2_x\square W_4O_{24}$

w = 0,05, x = 0,1; $Ln^1/Ln^2$ = Ho/Er; Ho/Tm; Tm/Er

2.3.3.1. Diffuse Reflexionsspektren

Die für die Kombinationen Ho/Er, Ho/Tm und Tm/Er erhaltenen diffusen Reflexionsspektren finden sich in Abb. 5. Zum Vergleich sind die entsprechenden Spektren der konzentrationsgleichen einfachdotierten Verbindungen ausschnittsweise mitaufgenommen.

Abb. 5: Diffuse Reflexionsspektren für TT-$Sr_8Sr_{Gd2-(w+x)}Ln^1_wLn^2_x\square W_4O_{24}$ mit $Ln^1/Ln^2$ = Ho/Er, Ho/Tm, Tm/Er, w = 0,05; 0,1 (---- halbe Registrierintensität) sowie ausschnittsweise (—•—•—•) Spektren für TT-$Sr_8SrGd_{2-w}Ln_w\square W_4O_{24}$ mit Ln = Ho, Er, Tm, w = 0,05 bzw. = 0,1



Wird für das Aktivator-/Sensibilisator-Paar Ho/Er eine Aktivatorkonzentration w = 0,05 gewählt und mit einer Sensibilisator konzentration von x = 0,1 kombiniert zeigt das diffuse Reflexionsspektrum gegenüber den einfach-aktivierten Verbindungen eine Intensitätssteigerung der $Ho^{3+}$-Emission $^5I_7 \longrightarrow {}^5I_8$ um etwa 100 %. Die intensivste $Er^{3+}$-Emission ist daneben, wenn auch mit verminderter Intensität (Abnahme gegenüber TT-$Sr_8SrGd_{1,9}Er_{0,1}\square W_4O_{24}$ um etwa 65 %) noch sichtbar, was auf eine unvollständige Energieübertragung $Er^{3+} \longrightarrow Ho^{3+}$ hinweisen könnte. Nach Erhöhung der Aktivatorkonzentration (w = 0,1) und gleichzeitiger Erniedrigung der Sensibilisatorkonzentration (x = 0,05) wird ebenfalls eine verstärkte $Ho^{3+}$-Emission erhalten. (Steigerung um ~ 20 %). Die Abnahme der ebenfalls noch sichtbaren $Er^{3+}$-Emission beträgt bei dieser Variante ~ 70 %.

Absolut gesehen steigt die Ho-Intensität für w = 0,05; x = 0,1 um etwa 10 % gegenüber der Verbindung mit erhöhter Aktivatorkonzentration (w = 0,1) und gesenkter Sensibilisatorkonzentration (x = 0,05).

Die Intensitätssteigerung der $Ho^{3+}$-Emission für die Kombination Ho/Tm ist nur näherungsweise bestimmbar, da sich die $Ho^{3+}$- und $Tm^{3+}$-Banden überlagern. Wird die Aktivatorkonzentration zu w = 0,05 und die Sensibilisatorkonzentration mit x = 0,1 gewählt dann erfolgt ein Intensitätsgewinn der $Ho^{3+}$-Emission gegenüber der entsprechenden einfachdotierten Verbindung TT-$Sr_8SrGd_{1,95}Ho_{0,05}\square W_4O_{24}$ mit der unten angeführten Näherung um etwa 250 %. Die Aktivatoremission bleibt ebenfalls mit einer Verringerung um etwa 60 % gegenüber TT-$Sr_8SrGd_{1,9}Tm_{0,1}\square W_4O_{24}$ sichtbar.

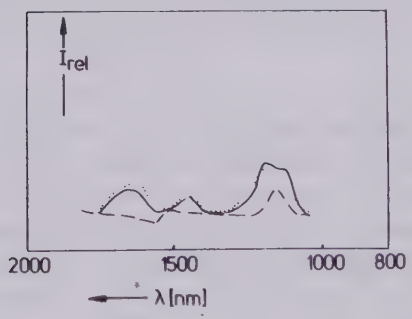
Wird der Aktivatorgehalt auf w = 0,1 erhöht bei gleichzeitiger Verringerung des Sensibilisatorgehalts zu x = 0,05 wird eine verstärke $Ho^{3+}$-Emission $^5I_7 \longrightarrow {}^5I_8$ um ~ 130 % erhalten. Die ebenfalls noch sichtbare $Tm^{3+}$-Emission hat um etwa 80 % abgenommen.

---

Näherungsverfahren: In die Ho/Tm-Bande werden die entsprechenden einfachdotierten Verbindungen in Lage und Intensität abgetragen. Zur Trennung wird nun angenommen, daß links des Kreuzungspunktes der Banden Ho/Tm mit Tm die Emissionsintensität ausschließlich vom Ho beigetragen und rechts davon dem Tm zugeschrieben werden muß.

Für das Aktivator-Sensibilisatorpaar Tm/Er mit Aktivatorkonzentration w = 0,05 und Sensibilisatorgehalt x = 0,1 erfolgt ein Intensitätsgewinn der $Tm^{3+}$-Emission gegenüber der entsprechenden Einfachdotierung um etwa 10 %. Die $Er^{3+}$-Emission $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ist nicht mehr sichtbar. Das Fehlen der Sensibilisatoremission könnte die Folge einer vollständigen Energieübertragung sein, oder aber die $Er^{3+}$-Emission wird durch eine in den gleichen Bereich fallende $Tm^{3+}$-Absorption überlagert und ist aus diesem Grunde nicht mehr erkennbar. Wie die $Er^{3+}$-Bande infolge Überlagerung nivilliert werden könnte zeigt Abb. 6.

Abb. 6: Ausschnitt aus den diffusen Reflexionsspektren für TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Ho_{0,1}Er_{0,05}\square W_4O_{24}$ (----) und TT-$Sr_8SrGd_{1,9}Tm_{0,1}\square W_4O_{24}$ (····) und deren Überlagerung (———)



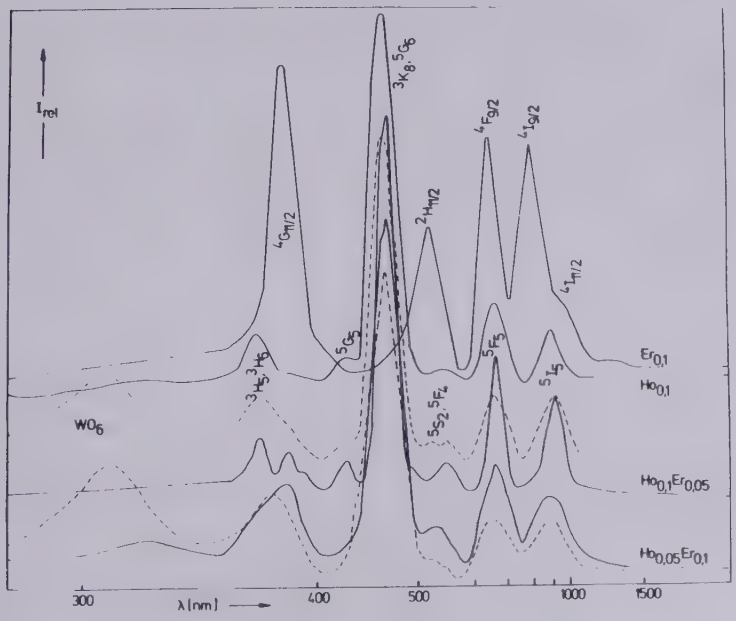

Bei Erhöhung des Aktivatorgehalts auf w = 0,1 und gleichzeitiger Verringerung des Sensibilisators zu x = 0,05 wird dieselbe $Tm^{3+}$-Emissionsintensität erhalten wie in der einfachdotierten Verbindung TT-$Sr_8SrGd_{1,9}Tm_{0,1}\square W_4O_{24}$. Die Sensibilisatoremission ist auch hier nicht mehr sichtbar (siehe oben).

Absolut gesehen ist die $Tm^{3+}$-Emission für die Kombination w = 0,05 und x = 0,1 um ~ 20 % höher als bei Erhöhung der Aktivatorkonzentration zu w = 0,1 und gleichzeitiger Verringerung des Sensibilisatorgehalts auf x = 0,05.

2.3.3.2. Anregungs- und Emissions-Spektren

Für die Kombination Ho/Er (w = 0,05; x = 0,1) zeigt das Anregungsspektrum von $^5I_7 \longrightarrow {}^5I_8$ ($Ho^{3+}$) bei RT und 77 K (Abb. 7) sowohl 4f $\longrightarrow$ 4f-Übergänge vom Aktivator ($Ho^{3+}$) als auch Sensibilisator ($Er^{3+}$). Zum Vergleich ist in Abb. 7 das RT-Anregungsspektrum von $Sr_8SrGd_{1,9}Ho_{0,1}\square W_4O_{24}$ und $Sr_8SrGd_{1,9}Er_{0,1}\square W_4O_{24}$ mit enthalten.

Abb. 7: Anregungsspektren in $^5I_7 \longrightarrow {}^5I_8$ für TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Ho_{0,05}Er_{0,1}\square W_4O_{24}$ und TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Ho_{0,1}Er_{0,05}\square W_4O_{24}$ bei RT (——) und 77 K (----) sowie für TT-$Sr_8SrGd_{1,9}Ho_{0,1}\square W_4O_{24}$ (Grundzustand $^5I_8$) und in $^4S_{11/2} \longrightarrow I_{15/2}$ für TT-$Sr_8SrGd_{1,9}Er_{0,1}\square W_4O_{24}$ (Grundzustand $^4I_{15/2}$)



Die Verstärkung der $WO_6$-Anregungsbande bei 77 K gegenüber RT erfolgt in Analogie zum reinen Wirtsgitter. Wird die Aktivatorkonzentration zu w = 0,1 gewählt und mit einer Sensibilisatorkonzentration von x = 0,05 kombiniert, erscheinen im Anregungsspektrum von $^5I_7 \longrightarrow {}^5I_8$ ($Ho^{3+}$) wiederum die Übergänge vom $Ho^{3+}$ und $Er^{3+}$ nebeneinander, wobei die Intensitäten im Er-Bereich zurückgehen. Die Anregungsspektren der $Er^{3+}$-Emission $^4I_{13/2} \longrightarrow {}^4I_{15/2}$ zeigen bei RT und 77 K, unabhängig der Konzentrationsvariation einen Rückgang der Bandenintensitäten im Vergleich mit den allein Er-haltigen Verbindungen.

Bei Einstrahlung in den intensivsten Aktivatorterm $^5I_8 \longrightarrow {}^5G_6$, $^3K_8$ ($\nu_A \sim 21\,800\ cm^{-1}$) wird für RT und 77 K ungeachtet der Konzentration sowohl $Ho^{3+}$- als auch $Er^{3+}$-Emission beobachtet.

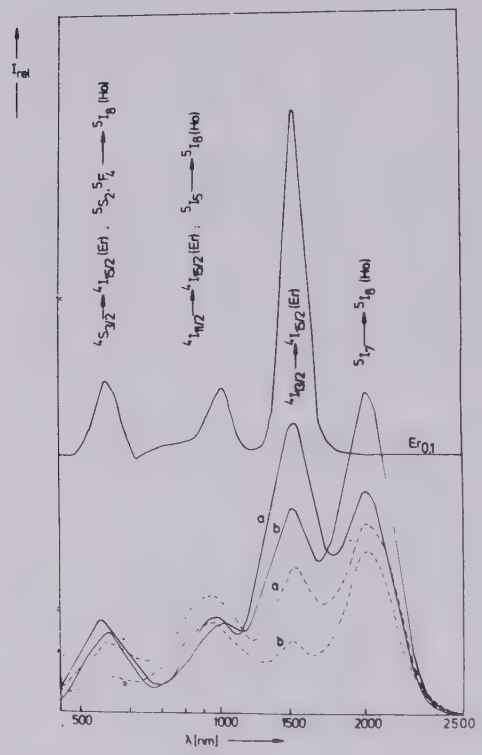
Ein Vergleich der relativen Emissionsintensität für die Kombination $Ho_w/Er_x$ ($w \gtrsim 0,1$; x = 0,05) mit derjenigen der einfachdotierten Verbindung $Sr_8SrGd_{1,9}Ho_{0,1}\square W_4O_{24}$ ergibt identische Werte für RT sowie Intensitätssteigerung für 77 K bei Doppeldotierung um etwa den Faktor 1,5.

Bei Anregung in den intensivsten Sensibilisatorübergang $^4I_{15/2} \longrightarrow {}^4G_{11/2}$ ($\nu_A \sim 26\,300\ cm^{-1}$) wird ebenfalls $Ho^{3+}$- und $Er^{3+}$-Emission nebeneinander beobachtet (Abb. 8). Im Falle der Konzentrationsvariante w = 0,05 und x = 0,1 ist bei RT nicht die $Ho^{3+}$-Emission die stärkste Bande sondern der $Er^{3+}$-Übergang $^4I_{13/2} \longrightarrow {}^4I_{15/2}$. Weitere Bandenlagen können Tabelle 5 entnommen werden.

Tabelle 5 : Bandenlagen ($cm^{-1}$), relative Intensitäten (in Klammern, bezogen auf die stärkste Bande mit I = 100) und Zuordnung des Emissionsspektrums von $TT\text{-}Sr_8SrGd_{1,85}Ho_wEr_x\square W_4O_{24}$ für $\nu_A$ = 26 300 $cm^{-1}$

| w = 0,05; x = 0,1 | | w = 0,1; x = 0,05 | | |
|---|---|---|---|---|
| RT | 77 K | RT | 77 K | Zuordnung |
| 5 000 ( 80) | 5 000 (100) | 5 000 (100) | 5 000 (100) | $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ (Ho) |
| 6 500 (100) | 6 450 ( 80) | 6 600 ( 65) | 6 500 ( 50) | $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$(Er) |
| 10 000 ( 30) | 10 500 ( 65) | 10 000 ( 30) | 10 600 ( 60) | $^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$(Er)/$^5I_5 \rightarrow {}^5I_8$(Ho) |
| 18 300 ( 30) | 18 200 ( 40) | 18 300 ( 25) | 18 000 ( 30) | $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$(Er)/$^5S_2, {}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$(Ho) |

Abb. 8: Emissionspektrum von TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Ho_{0,05}Er_{0,1}\square W_4O_{24}$ (a) und TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Ho_{0,1}Er_{0,05}\square W_4O_{24}$ (b) ($\nu_A$ ~26 300 $cm^{-1}$) bei RT (——) und 77 K (----) jeweils gleiche Verstärkung; sowie TT-$Sr_8SrGd_{1,9}Er_{0,1}\square W_4O_{24}$ (RT)




Ein Vergleich der RT- mit den 77 K -Emissionsspektren bei Einstrahlung mit $\nu_A$ ~ 26 300 $cm^{-1}$, zeigt, daß die Intensität des $Ho^{3+}$-Übergangs $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ bei Tieftemperaturmessung sinkt, unabhängig vom Verhältnis der Aktivator-/Sensibilisator-Konzentration. Die Stärke der $Er^{3+}$-Emission $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ nimmt ebenfalls ab. Die beobachteten Intensitätsänderungen könnten auf einen Rückgang der Energieübertragung $Er^{3+} \rightarrow Ho^{3+}$ mit sinkender Temperatur hinweisen (14).

Wird in die $WO_6$-Gruppen angeregt, tritt neben einer $Ho^{3+}$- auch $Er^{3+}$-Emission auf, wobei für die 77 K-Emissionsspektren eine $WO_6$-Bande hinzutritt.
Die Energieübertragung $Er^{3+} \longrightarrow Ho^{3+}$ geht nach (12) vom Term $^4I_{13/2}$ (Er) nach $^5I_7$ (Ho). Für die hier untersuchten Ho/Er-dotierten Verbindungen bleibt sie unvollständig (was bereits die diffusen Reflexionsspektren deutlich machten).

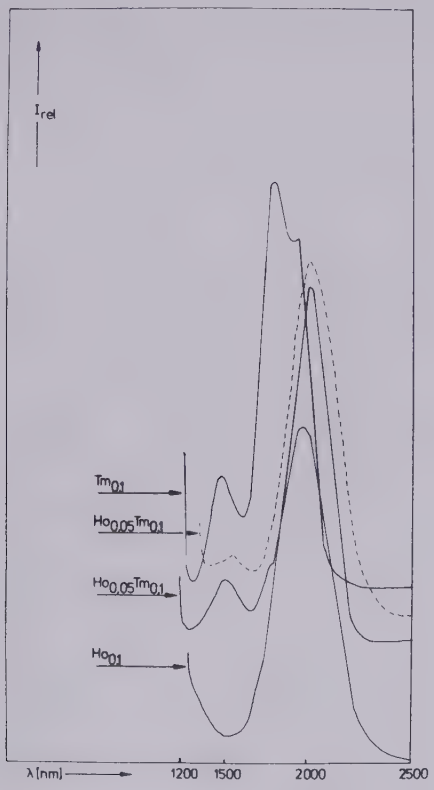
Für die Kombination $Ho_w/Tm_x$ ($w = 0,05/x = 0,1$ und $w = 0,1/ x = 0,05$) stimmen die RT- und 77 K-Anregungsspektren der eng benachbarten Aktivatoremission $^5I_7 \longrightarrow {}^5I_8$ und Sensibilisatoremission $^3H_4 \longrightarrow {}^3H_6$ überein und zeigen sowohl $Ho^{3+}$- als auch $Tm^{3+}$-Übergänge. Weitere Daten finden sich in Tabelle 6.

Bei Einstrahlung im Bereich der stärksten Tm-Übergänge $^3H_6 \longrightarrow {}^3F_3$, $^3H_4$, wird vorwiegend die $Ho^{3+}$-Emission $^5I_7 \longrightarrow {}^5I_8$ erhalten. Die $Tm^{3+}$-Emission ist daneben am Auftreten einer Schulter bei ~5 500 $cm^{-1}$ für RT sichtbar. Ein Vergleich der Emissionsspektren von $TT\text{-}Sr_8SrGd_{1,85}Ho_{0,05}Tm_{0,1}\square W_4O_{24}$ mit den einfachdotierten Verbindungen $TT\text{-}Sr_8SrGd_{1,9}Ho_{0,1}\square W_4O_{24}$ und $TT\text{-}Sr_8SrGd_{1,9}Tm_{0,1}\square W_4O_{24}$ in Abb. 9 macht die Zuordnung der Schulter als $Tm^{3+}$-Emission deutlich.
Im 77 K Emissionsspektrum ist diese $Tm^{3+}$-Emission nicht mehr sichtbar, da die Halbwertsbreite der Emissionsbande stark zugenommen hat.

Tabelle 6 : Bandenlagen ($cm^{-1}$), relative Intensitäten und Zuordnungen des Anregungsspektrums von TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Ho_wTm_x\square W_4O_{24}$ (w = 0,05/0,1 und x = 0,1/0,05) für $\nu_E$ = 4 830 $cm^{-1}$

| w = 0,05/x = 0,1 | | | | w = 0,1/x = 0,05 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| RT | | 77 K | | RT | | 77 K | | |
| Bandenlage | $I_{rel}$ | Bandenlage | $I_{rel}$ | Bandenlage | $I_{rel}$ | Bandenlage | $I_{rel}$ | Zuordnungen |
| 9 090 | 13 | 9 090 | 13 | 8 850 | 5 | 9 090sh | 7 | $^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$(Ho) $^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$(Tm) |
| 12 630 | 80 | 13 040 | 85 | 12 050 | 28 | 12 000 | 20 | $^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$(Tm) |
| 14 290 | 70 | 14 290 | 80 | 14 750 | 31 | 14 800 | 30 | $^3H_6 \rightarrow {}^3F_3$(Tm) |
| 18 420 | 10 | | | 18 350 | 8 | 18 200 | 10 | $^5I_8 \rightarrow {}^5S_2, {}^5F_4$(Ho) |
| 21 740 | 100 | 21 740 | 100 | 21 800 | 100 | 21 800 | 100 | $^5I_8 \rightarrow {}^3K_8, {}^5G_6$(Ho) $^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$(Tm) |
| 24 040 | 10 | | | 23 900 | 8 | | | $^5I_8 \rightarrow {}^5G_5$(Ho) |
| | | | | 25 840 | 7 | 25 450 | 10 | $^5I_8 \rightarrow {}^5G_4$(Ho) |
| 27 250 | 20 | 27 700 | 40 | 27 440 | 15 | 27 600 | 25 | $^5I_8 \rightarrow {}^3H_5, {}^3H_6$(Ho) $^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$(Tm) |
| | | | | | | 29 410 | 20 | $^5I_8 \rightarrow {}^3L_9$(Ho) |
| 31 250 | 10 | 32 500 | 75 | 31 250 | 10 | 32 700 | 40 | CT($WO_6$) |

Abb. 9: Emissionsspektren von TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Ho_{0,05}Tm_{0,1}\square W_4O_{24}$ ($\nu_A \sim 13\,000\ cm^{-1}$) bei RT (——) und 77 K (----) sowie von TT-$Sr_8SrGd_{1,9}Ho_{0,1}\square W_4O_{24}$ (RT) und TT-$Sr_8SrGd_{1,9}Tm_{0,1}\square W_4O_{24}$ (RT)




Die für die Kombination $Ho_w/Tm_x$ (w = 0,05; 0,1/x = 0,1, 0,05) erhaltenen RT und 77 K Emissionsspektren bei Einstrahlung im Bereich des stärksten Aktivatorterms finden sich in Abb. 10 wieder. Es ist unschwer zu erkennen, daß vorwiegend die stärkste $Ho^{3+}$-Emission $^5I_7 \longrightarrow {}^5I_8$ erhalten wird. Eine $Tm^{3+}$-Emission ist nur bei RT für die Kombination $Ho_{0,05}/Tm_{0,1}$ als

Schulter erkennbar. (Wohl eine Folge der Auflösung). Wird bei 77 K in die $WO_6$-Gruppen angeregt tritt neben einer sehr starken $Ho^{3+}$-Emission kleine Anteile an Sensibilisatoremission auf wie Abb. 11 deutlich macht.

Abb. 10: Emissionsspektren von TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Ho_wTm_x\square W_4O_{24}$ mit w = 0,1/0,05 und x = 0,05/0,1 ($\nu_A \sim 21\,700\ cm^{-1}$) sowie von TT-$Sr_8SrGd_{1,9}Ho_{0,1}\square W_4O_{24}$ bei RT (——) und 77 K (----)

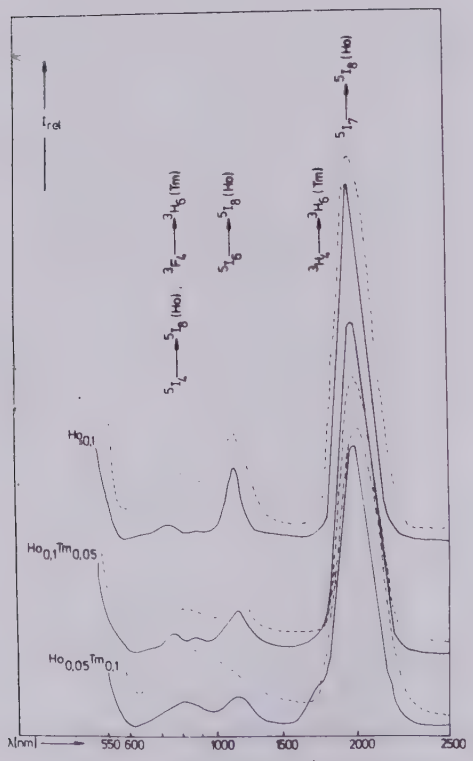
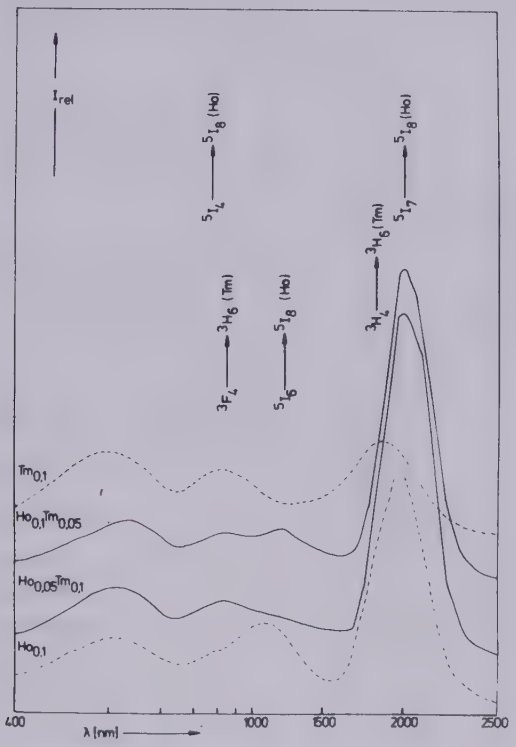


Abb. 11: Emissionsspektren von TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Ho_wTm_x\square W_4O_{24}$ mit w = 0,1/0,05 und x = 0,05/0,1 sowie TT-$Sr_8SrGd_{1,9}Ho_{0,1}\square W_4O_{24}$ und TT-$Sr_8SrGd_{1,9}Tm_{0,1}\square W_4O_{24}$ jeweils 77 K ($\nu_A$ ~32 600 $cm^{-1}$)




Wird die Aktivatorkonzentration zu w = 0,05 gewählt und mit einer Sensibilisatorkonzentration von x = 0,1 kombiniert, so ist eine Intensitätssteigerung der $Ho^{3+}$-Emission $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ gegenüber der entsprechenden einfachaktivierten TT-$Sr_8SrGd_{1,9}Ho_{0,1}\square W_4O_{24}$-Verbindung um etwa den Faktor 1,5 erfolgt. Für die entsprechende Konzentrationsvariante mit w = 0,1 und x = 0,05 ist dieser Faktor wiederum in der Größenordnung von 1,5. Entsprechend der unter (12) angeführten Energieschemata wird die Emission vom $Tm^{3+}$ ($^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$) durch $Er^{3+}$

sensibilisiert. Bei der Energieübertragung $Er^{3+}(^4I_{13/2}$, 6 480 $cm^{-1}$) $\longrightarrow$ $Tm^{3+}(^3H_4$, 5 520 $cm^{-1}$) muß die Energiedifferenz zwischen Transferausgangs- und -endterm von rund 1000 $cm^{-1}$ in Form von Phononen abgegeben werden, welche vom Wirtsgitter aufgenommen wird. Wegen der Übereinstimmung von höher liegenden Aktivator- und Sensibilisatortermen von $Er(^4I_{9/2}$ bzw. $^4F_{9/2})$ und $Tm(^3F_4$ bzw. $^3F_2)$ ist ein Energietransfer zwischen energiereicheren Termen nicht auszuschließen.

Für die Konzentrationsvarianten $Tm_w/Er_x$ ($w = 0,05/x = 0,1$ ; $w = 0,1/x = 0,05$) treten im Anregungsspektrum der $Tm^{3+}$-Emission $^3H_4 \longrightarrow {}^3H_6$ bei RT und 77 K die Anregungsmaxima vom Tm und Er nebeneinander auf (Abb. 12).
Die Anregung der intensivsten Sensibilisatoremission $^4I_{13/2} \longrightarrow {}^4I_{15/2}$ liefert für die Doppeldotierung $Tm_w/Er_x$ ebenfalls Übergänge von $Er^{3+}$ und $Tm^{3+}$ nebeneinander.
Wird bei $Tm_w/Er_x$-Dotierung im Bereich der stärksten $Tm^{3+}$-Anregungsbande ($\sim$ 12 800 $cm^{-1}$) eingestrahlt, zeigt das Emissionsspektrum für RT und 77 K vorwiegend den Tm-Übergang $^3H_4 \longrightarrow {}^3H_6$ und mit geringer Intensität die $Er^{3+}$-Bande $^4I_{13/2} \longrightarrow {}^4I_{15/2}$.
Für RT besitzt die $Tm^{3+}$-Emission bei $w = 0,05/x = 0,1$ etwa gleiche Intensität wie für $w = 0,1/x = 0,05$. Gegenüber der nur einfachdotierten TT-$Sr_8SrGd_{1,9}Tm_{0,1}\square W_4O_{24}$-Verbindung ist ein Intensitätsverlust um etwa den Faktor 2 zu verzeichnen.
Bei tiefen Temperaturen erweist sich die Doppeldotierung als günstig. Da gegenüber der einfachdotierten Tm-Verbindung in der Kombination $w = 0,05/x = 0,1$ eine Intensitätsverbesserung um den Faktor 4 erreicht werden konnte. Wird in den stärksten Sensibilisatorterm $^4I_{15/2} \longrightarrow {}^4G_{11/2}$ eingestrahlt zeigt das Emissionsspektrum für RT und 77 K $Er^{3+}$- und $Tm^{3+}$-Banden nebeneinander, deren Lage und Zuordnung Tabelle 7 beschreibt.

Wird bei 77 K in die $WO_6$-Gruppen eingestrahlt, zeigt das Emissionsspektrum ebenfalls $Tm^{3+}$- und $Er^{3+}$-Übergänge nebeneinander. Eine Intensitätsverbesserung der $Tm^{3+}$-Emissionsbande $^3H_4 \longrightarrow {}^3H_6$ ($\sim$ 5 350 $cm^{-1}$) im Vergleich mit der allein Tm-haltigen Verbindung ($Tm_{0,1}$) ist sowohl für die Kombination $w = 0,05/x = 0,1$ als auch $w = 0,1/x = 0,05$ zu verzeichnen (vgl. Tab. 9).

Abb. 12: Anregungsspektrum in $^3H_4 \longrightarrow {}^3H_6$ ($Tm^{3+}$) für TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Tm_{0,1}Er_{0,05}\square W_4O_{24}$ Bei RT (——) und 77 K (----) sowie für TT-$Sr_8SrGd_{1,9}{}_4Tm_{0,1}\square W_4O_{24}$ (Grundzustand $^3H_6$) und in $^4G_{11/2} \longrightarrow {}^4I_{15/2}$ für TT-$Sr_8SrGd_{1,9}Er_{0,1}\square W_4O_{24}$ (Grundzustand $^4I_{15/2}$)

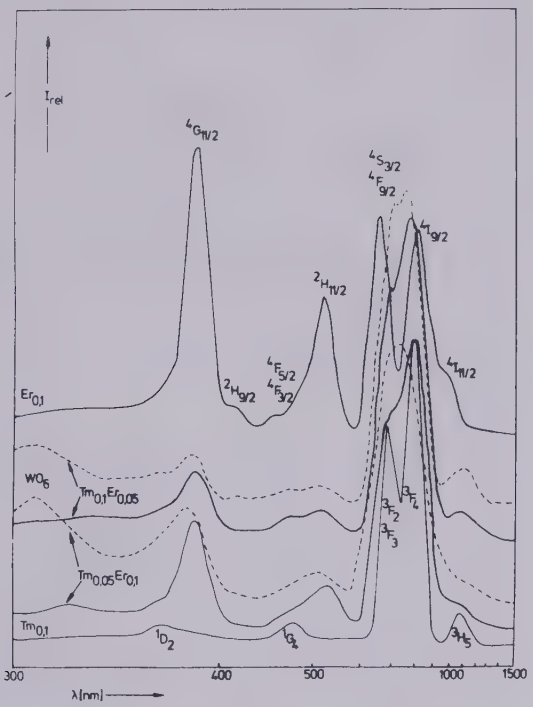


Tabelle 7 : Bandenlage ($cm^{-1}$), relative Intensitäten und Zuordnung des Emissionsspektrums $TT\text{-}Sr_8SrGd_{1,85}Tm_wEr_x\square W_4O_{24}$ für $\nu_A$ ~26 3000 $cm^{-1}$

| w = 0,05/x = 0,1 | | | | w = 0,1/x = 0,05 | | | | Zuordnungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| RT | | 77 K | | RT | | 77 K | | |
| Banden-lage | $I_{rel}$ | Banden-lage | $I_{rel}$ | Banden-lage | $I_{rel}$ | Banden-lage | $I_{rel}$ | |
| 5 640 | 100 | 5 380 | 100 | 5 510 | 100 | 5 340 | 100 | $^3H_4 \rightarrow {}^3H_6(Tm)$ |
| 6 450sh | 70 | a) | | a) | | a) | | $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}(Er)$ |
| | | | | | | 9 520sh | 70 | $^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}(Er)$ |
| 10 270 | 35 | 10 370 | 50 | 10 530 | 40 | | | |
| | | | | | | 11 235 | 100 | |
| 18 180 | 30 | 17 830 | 30 | 18 180 | 30 | 18 180 | 30 | $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}(Er)$ |

a) nicht aufgelöst

2.3.4. Verbindungen vom Typ

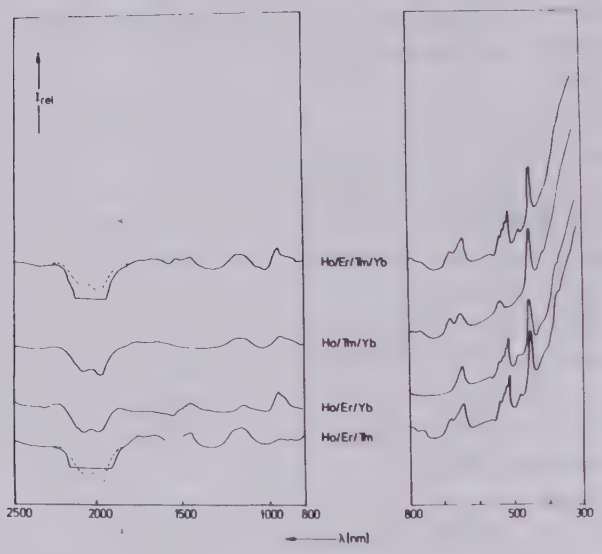
$TT\text{-}Sr_8SrGd_{2-(w+x+y)}Ln^1_wLn^2_xLn^3_y\square W_4O_{24}$

$w = x = y = 0{,}05$ $\quad Ln^1/Ln^2/Ln^3$ = Ho/Er/Tm; Ho/Er/Yb; Ho/Tm/Yb

2.3.4.1. Diffuse Reflexionsspektren

Die diffusen Reflexionsspektren der dreifach dotierten Verbindungen stellen Überlagerungen der individuellen einfachaktivierten Absorptionsspektren dar (Abb. 13).
In der Kombination Ho/Er/Tm ist nach (12) eine Energieübertragung von $Er^{3+}$ und $Tm^{3+}$ auf $Ho^{3+}$ zu erwarten. Die beiden Sensibilisatoren können ihre Energie entweder direkt auf das $Ho^{3+}$ übertragen, ($^4I_{13/2}(Er) \longrightarrow {}^5I_7(Ho)$ bzw. $^3H_4(Tm) \longrightarrow {}^5I_7(Ho)$) oder aber in der Weise, daß Sensibilisator 2 zunächst auf Sensibilisator 3 überträgt um danach wiederum das Ho zu sensibilisieren ($^4I_{13/2}(Er) \longrightarrow {}^3H_4(Tm) \longrightarrow {}^5I_7(Ho)$). Für die $Ho^{3+}/Tm^{3+}$-Emission im diffusen Reflexionsspektrum wird bei dieser Dreifachdotierung eine Intensitätssteigerung gegenüber der Doppeldotierung $Ho_{0,05}Tm_{0,1}$ um ~ 5 % gegenüber $Ho_{0,1}Tm_{0,05}$ um ~ 2,5 % und im Vergleich zu $Ho_{0,05}Tm_{0,1}$ um ~ 3,5 % erreicht. Die Stärkste $Er^{3+}$-Emission ist nicht erkennbar. (Überlagerung entsprechend 2.3.3.1.).
Eine andere Form der Dreifachdotierung stellt die Kombination Ho/Er/Yb dar. Hierbei soll nun laut (12) wiederum die $Ho^{3+}$-Emission sensibilisiert werden. Dafür gibt es mehrere Möglichkeiten, erstens könnte die Energieübertragung entsprechend $^2F_{5/2}(Yb) \longrightarrow {}^5I_6(Ho)$ erfolgen und von dort mittels strahlungsloser Desaktivierung zum Emissionsausgangsniveau $^5I_7(Ho)$ gelangen. Ebenso könnte der $Er^{3+}$-Sensibilisator seine Energie direkt auf $Ho^{3+}$ übertragen: $^4I_{13/2}(Er) \longrightarrow {}^5I_7(Ho)$. Die letzte komplexere Möglichkeit der Energieführung wäre, daß der Sensibilisator $Yb^{3+}$ seine Energie über die Terme $^2F_{5/2}(Yb) \longrightarrow {}^4I_{11/2}(Er)$ abführt. Von diesem energiereichen $Er^{3+}$-Term erfolgt strahlungslose Desaktivierung nach $^4I_{13/2}(Er)$. Die $Er^{3+}$-Anregungsenergie wird dann auf das $Ho^{3+}$ übertragen. Die dabei auftretende Energiedifferenz $^4I_{13/2}$ (6 450 $cm^{-1}$) $\longrightarrow {}^5I_7$ (5 000 $cm^{-1}$) von ~1 500 $cm^{-1}$ muß beim Transferprozess

Abb. 13: Diffuse Reflexionsspektren für TT-$Sr_8SrGd_{2-(w+x+y+z)}Ln^1_wLn^2_xLn^3_yLn^4_z\square W_4O_{24}$ mit $Ln^1/Ln^2/Ln^3$ = Ho/Er/Tm; Ho/Er/Yb; Ho/Tm/Yb und w = x = y = 0,05 sowie $Ln^1/Ln^2/Ln^3/Ln^4$ = Ho/Er/Tm/Yb mit w = x = y = z = 0,05
(gestrichelt: mit halber Registrierintensität)




in Form von Phononen an das Gitter abgegeben werden. Das diffuse Reflexionsspektrum zeigt neben der starken Aktivatoremission $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ mit geringer Intensität auch die $Er^{3+}$-Emission $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ und die $Yb^{3+}$-Emission $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$. Die Intensitätssteigerung der $Ho^{3+}$-Emission im Vergleich zur einfachaktivierten TT-$Sr_8SrGd_{1,95}Ho_{0,05}\square W_4O_{24}$-Verbindung beträgt rund 25 %, im Vergleich zur Doppeldotierung ist die $Ho^{3+}$-Emission bei Dreifachaktivierung geschwächt bzw. gleich. Vergleichsweise zur $Ho_{0,05}/Er_{0,1}$-Kombination ist der Verlust etwa 40 % und für die Variante $Ho_{0,1}Er_{0,05}$ etwa 20 %. Die Einbuße an $Ho^{3+}$-Emissionsintensität bei Dreifachaktivierung beträgt gegenüber der Doppeldotierung $Ho_{0,05}/Er_{0,05}$ ~10 %. Die noch sichtbare

Sensibilisatoremission vom $Er^{3+}$ hat um ~ 80 % gegenüber der einfachdotierten TT-$Sr_8SrGd_{1,95}Er_{0,05}\square W_4O_{24}$ abgenommen. Die $Yb^{3+}$-Sensibilisatoremission ist im Vergleich zu TT-$Sr_8SrGd_{1,9}Yb_{0,1}\square W_4O_{24}$ um ~ 80 % zurückgegangen.
Für die Dreifachdotierung Ho/Tm/Yb sollen die Sensibilisatoren Tm und Yb sensibilisierend auf die Aktivatoremission $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ (Ho) wirken (12). Dabei könnte jeder Sensibilisator getrennt die $Ho^{3+}$-Emission verstärken, daneben wäre der Transfer-Pfad $^2F_{5/2}$ (Yb) $\rightarrow {}^3H_5$(Tm) mit anschließender strahlungsloser Desaktivierung nach $^3H_4$(Tm) $\rightarrow {}^5I_7$ (Ho) denkbar. Das diffuse Reflexionsspektrum zeigt die Ho/Tm-Bande. Eine $Yb^{3+}$-Emission läßt sich nicht erkennen. Die Intensität der Ho/Tm-Emission wird für diese Dreifachdotierung um ~ 25 % gegenüber der Doppeldotierung $Ho_{0,05}Tm_{0,1}$ und um ~ 10 % im Vergleich zu $Ho_{0,1}Tm_{0,05}$ geschwächt. Gegenüber TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Ho_{0,05}Er_{0,05}Tm_{0,05}\square W_4O_{24}$ ist die Ho/Tm-Emission für die Ho/Tm/Yb- Kombination um ~ 25 % zurückgegangen.
In Tabelle 8 sind die relativen Intensitäten der aus den diffusen Reflexionsspektren erhaltenen Emissionen für die doppelt-, dreifach- und vierfachdotierten Verbindungen im Vergleich zu den einfachdotierten Verbindungen zusammengefaßt.

### 2.3.4.2. Anregungs- und Emissionsspektren

In den RT-Anregungsspektren der intensivsten Emissionsmaxima treten die in die üblichen Bereiche fallenden $Ln^1$, $Ln^2$, $Ln^3$ Übergänge nebeneinander auf. Das $WO_6$-Anregungsmaximum ist wie bei den einfach- und doppeltdotierten Verbindungen als schwache Bande erkennbar. Bei 77 K steigt die Intensität der $WO_6$-Bande wiederum an.
Wie aus den diffusen Reflexionsspektren bereits ersichtlich, liegt die intensivste $Ho^{3+}$- und $Tm^{3+}$-Emission so dicht beieinander, daß keine selektive Anregung möglich ist.
Für die Kombination Ho/Er/Tm tritt bei Einstrahlung im Bereich der Tm-Übergänge $^3H_6 \rightarrow {}^3F_3$, $^3H_4$ ( ~ 14 500 bzw. ~ 13 300 $cm^{-1}$) für RT und 77 K vorwiegend die stärkste $Ho^{3+}$-Emission $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ auf. Daneben wird schwach die $Er^{3+}$-Emission

$^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ erhalten. Eine $Tm^{3+}$- Emission ($^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$) müßte, wenn vorhanden, am Auftreten einer Bande bei ~ 5 500 $cm^{-1}$ erkennbar sein. Das Fehlen dieser Bande spricht dafür, daß die Tm-Anregungsenergie auf das $Ho^{3+}$ übertragen wurde. Wird in die stärkste Anregungsbande des Sensibilisators $Er^{3+}$ eingestrahlt, tritt ebenfalls $Ho^{3+}$- und $Er^{3+}$- Emission auf. Bei Anregung im intensivsten Aktivatorübergang $^5I_8 \rightarrow {}^3K_8$, $^5G_6$ tritt für RT neben dem intensivsten $Ho^{3+}$-Übergang $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ eine Bande bei ~ 8 750 $cm^{-1}$ ($^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$ (Ho) und/oder $^3H_5 \rightarrow {}^3H_6$ (Tm)) sowie sehr schwach ein Maximum um ~ 12 500 $cm^{-1}$ ($^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ (Tm) bzw. $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (Er)) auf.
Bei 77 K findet sich $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ (Ho) als intensivsten Übergang, daneben andeutungsweise $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (Er) und eine breite, unstrukturierte Absorption im Bereich von 7 150 - 15 400 $cm^{-1}$.
Wird in die $WO_6$-Gruppen angeregt, tritt neben einer starken $Ho^{3+}$-Emission $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ auch der $Er^{3+}$-Übergang $^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ auf.
Für die Dreifachdotierung Ho/Er/Yb erbringt die Einstrahlung in den Sensibilisatorterm $^2I_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ (Yb) wiederum als stärkste Bande die $Ho^{3+}$-Emission $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ und schwach daneben die $Er^{3+}$-Emission $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Wird in den $Er^{3+}$-Sensibilisator bei ~ 26 300 $cm^{-1}$ angeregt ist immer noch die $Ho^{3+}$-Emission stärkste Bande. Ein Vergleich mit der einfachdotierten Verbindung TT-$Sr_8SrGd_{1,9}Er_{0,1}\square W_4O_{24}$ verschlechtert sich für RT die relative Emissionsintensität bei Dreifachaktivierung um den Faktor ~ 6, für 77 K tritt eine Verschlechterung um den Faktor ~ 1,5 auf. Wird in den intensivsten Aktivatorübergang eingestrahlt zeigt das RT-Spektrum ein ähnliches Aussehen wie bei Einfachaktivierung, allerdings ist zusätzlich der Er-Übergang $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ mit geringer Intensität sichtbar. Im Vergleich zu TT-$Sr_8SrGd_{1,9}Ho_{0,1}\square W_4O_{24}$ tritt bei RT und 77 K eine Verschlechterung um den Faktor 1,5 auf.
Die Anregung im Gitter zeigt als stärkste Emission den $Ho^{3+}$-Übergang mit gleicher Intensität wie in der einfachdotierten Verbindung TT-$Sr_8SrGd_{1,9}Ho_{0,1}\square W_4O_{24}$.

Für die Kombination Ho/Tm/Yb erbringt die Einstrahlung im Bereich der Yb-Bande $^2F_{7/2} \rightarrow {}^5F_{5/2}$ bei RT erneut die $Ho^{3+}$-Emission $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$. Die relative Emissionsintensität hat sich

gegenüber Ho/Er/Yb bei RT um den Faktor 1,25 verbessert, für 77 K um den Faktor 1,25 verschlechtert.
Die Einstrahlung im Bereich des stärksten Übergangs des Tm-Sensibilisators ( ~ 14 800 $cm^{-1}$) zeigt erneut die $Ho^{3+}$-Emission $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$, Die Emissionsintensität hat sich gegenüber Ho/Er/Tm für RT um den Faktor 1,8 bei 77 K um den Faktor 2 verschlechtert.
Bei Einstrahlung in den Aktivatorübergang $^5I_8 \rightarrow {}^3K_8$, $^5G_6$ liefert das RT-Spektrum als intensivste Banden den $Ho^{3+}$-Übergang $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$, daneben mit geringer Intensität den Übergang $^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ (Tm) und analog zu der Kombination Ho/Er/Tm eine Bande bei 8 850 $cm^{-1}$ ($^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$ (Ho) und/oder $^3H_5 \rightarrow {}^3H_6$ (Tm)).
Die Verhältnisse des 77 K Spektrums sind etwas komplizierter. Eindeutig zu beobachten ist der Ho-Übergang $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$, daneben findet sich eine breite, strukturlose Bande die sich über den Bereich 14 200 - 7 700 $cm^{-1}$ erstreckt und von der Lage her sowohl $Ho^{3+}$- als auch $Yb^{3+}$-Maxima beinhalten kann. Ein Vergleich mit den entsprechenden Spektren für die Ho/Er/Tm-Kombination zeigt, daß in dieser Bande unter anderem auch der $Yb^{3+}$-Übergang $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ einen Beitrag liefern muß, da die Intensität, immer im Vergleich zum $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ -Übergang des Holmiums, um den Faktor 2 zugenommen hat.
Bei Anregung in die $WO_6$-Gruppen ist für RT und 77 K der Übergang $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ (Ho) die intensivste Bande neben breiten Absorptionsbereichen (8 300 - 14 300 $cm^{-1}$) deren Zuordnung wegen der größeren Bandenbreite nicht eindeutig möglich ist.

2.3.5. Verbindungen vom Typ

$$\frac{TT\text{-}Sr_8SrGd_{2-(w+x+y+z)}\,Ln^1_wLn^2_xLn^3_yLn^4_z\square W_4O_{24}}{w = x = y = z = 0{,}05\ ;\ Ln^1/Ln^2/Ln^3/Ln^4 = Ho/Er/Tm/Yb}$$

2.3.5.1. Diffuse Reflexionsspektren

Nach (12) sind für eine derartige Vierfachdotierung folgende Transferprozesse denkbar: Das $Ho^{3+}$ agiert als Aktivator dessen Emission durch die Sensibilisatoren 2, 3, 4; Er, Tm, Yb stimmuliert wird. Eine Energieübertragung $Yb^{3+} \longrightarrow Ho^{3+}$ ist von $^2F_{5/2}$ (Yb; 10 000 $cm^{-1}$) auf $^4I_{11/2}$ (Er; 10 300 $cm^{-1}$) mit anschließender strahlungsloser Desaktivierung nach $^4I_{13/2}$ möglich. Transferausgangs- und -endniveaus besitzen im Gegensatz zu anderen Ln/Ln'-Kombinationen nahezu gleiche Energie. Von dort aus kann die Energie auf den Term $^5I_7$ (Ho) übertragen werden. Genauso denkbar wäre auch ein Energietransfer vom Sensibilisator 4 auf Sensibilisator 3 wie folgt: $^2F_{5/2}$ (Yb) $\longrightarrow$ $^3H_5$ (Tm) mit anschließender strahlungsloser Desaktivierung nach $^3H_4$ (Tm) $\longrightarrow$ $^5I_7$ (Ho).

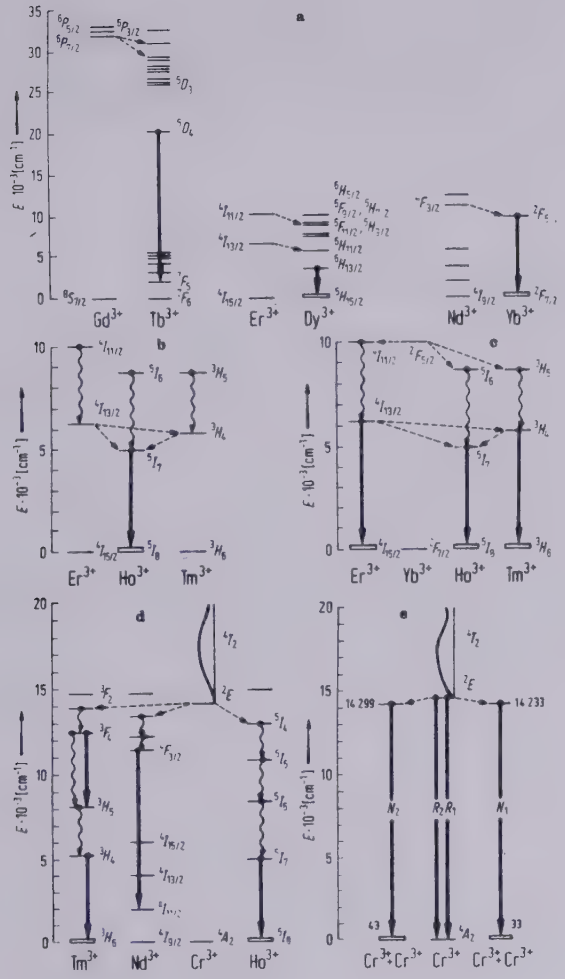
Eine weitere Möglichkeit wäre auch, daß jeder Sensibilisator getrennt zur Wirkung kommt und die $Ho^{3+}$-Emission $^5I_7 \longrightarrow {}^5I_8$ verstärkt.

Die komplexeste Möglichkeit eines Transferprozesses wäre:

$$^2F_{5/2}(Yb) \longrightarrow {}^4I_{11/2}(Er) \xrightarrow[\text{Desaktivierung}]{\text{strahlungslose}} {}^4I_{13/2}(Er) \longrightarrow {}^3H_4(Tm) \longrightarrow {}^5I_7(Ho)$$

auf diese Art würde die Energie portionsweise von den Sensibilisatoren 4 auf 2, von diesen auf 3 und dann zum Aktivator übertragen werden. Die Transferprozesse sind in den aus (12) entnommenen Energietransferschemata in Abb. 14 dargestellt.

Abb. 14: Vereinfachte Energietransfer-Schemata $Ln^{3+}$-aktivierter Verbindungen (aus (12)).



Im diffusen Reflexionsspektrum (Abb. 13) ist neben der starken $Ho^{3+}/Tm^{3+}$-Emission auch die $Yb^{3+}$-Emission als schwache Bande erkennbar. Die stärkste $Er^{3+}$-Emission läßt sich infolge Überlagerung (vgl. 2.3.3.1.) nicht erkennen. Bei dieser Vierfachdotierung erfolgt eine Intensitätsschwächung der Ho/Tm-Emission gegenüber Dreifachdotierung
$TT\text{-}Sr_8SrGd_{1,85}Ho_{0,05}Er_{0,05}Tm_{0,05}\square W_4O_{24}$ um ~ 20 % gegenüber
$TT\text{-}Sr_8SrGd_{1,85}Ho_{0,05}Tm_{0,05}Yb_{0,05}\square W_4O_{24}$ erfolgt Verbesserung um ~ 10 %. Die Yb-Emission $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ bleibt mit je ~ 50 % Intensitätsverminderung gegenüber der $TT\text{-}Sr_8SrGd_{1,9}Yb_{0,1}\square W_4O_{24}$ noch sichtbar.

2.3.5.2. Anregungs-Emissionspektren

Entsprechend 1.3.4.1. liegen die intensivste $Ho^{3+}$- und $Tm^{3+}$-Emission so dicht beieinander, daß keine eindeutige Trennung möglich ist.
Im Anregungsspektrum im Bereich der intensivsten $Ho^{3+}$-Emission $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ treten sowohl für RT als auch 77 K die 4f → 4f-Übergänge von $Ho^{3+}$, $Er^{3+}$, $Tm^{3+}$ sowie der $Yb^{3+}$-Übergang $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ auf. Das Anregungsspektrum der intensivsten $Er^{3+}$-Emission $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ zeigt für 77 K gegenüber RT einen Rückgang der Bandenintensitäten. Die Einstrahlung in den Sensibilisatorterm $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ (Yb) zeigt für RT die $Ho^{3+}$-Emission $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ als stärkste Bande und daneben schwach die $Er^{3+}$-Emission $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$; für 77 K ist wegen der Verschlechterung der Emissionsintensität nur noch breit die $Ho^{3+}$-Emission $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ beobachtbar. Bei Einstrahlung im Bereich der Tm-Übergänge $^3H_6 \rightarrow {}^3F_3$, $^3H_4$ (~ 14 300 $cm^{-1}$) wird für RT und 77 K als stärksten Übergang die $Ho^{3+}$-Emission $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ und daneben schwach die $Er^{3+}$-Emission $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ erhalten. Wird in den $Er^{3+}$-Sensibilisatorterm bei ~ 26 300 $cm^{-1}$ eingestrahlt ist die $Ho^{3+}$-Emission $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ wiederum intensivste Bande. Bei Anregung im Bereich des intensivsten Aktivatorübergangs (~ 21 700 $cm^{-1}$) wird für RT als intensivste Bande $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ (Ho) erhalten, daneben eine Emission bei ~ 8 700 $cm^{-1}$ ($^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$ (Ho) und/oder $^3H_5 \rightarrow {}^3H_6$ (Tm))

sowie eine Schulter bei 12 770 $cm^{-1}$ ($^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ (Tm) bzw. $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (Er)). Bei 77 K ist ebenfalls $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ (Ho) intensivster Übergang. Die Er-Bande $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ist andeutungsweise erkennbar, daneben eine breite, strukturlose Emission im Bereich von 7 150 - 15 400 $cm^{-1}$.
Wird in die $WO_6$-Gruppen angeregt tritt wiederum die $Ho^{3+}$-Emission $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ als stärkste Bande auf.

## 2.3.6. Diskussion der Ergebnisse aus 2.3.1. bis 2.3.5.

In den hier bearbeiteten Fällen ist bei breitbandiger Einstrahlung (vgl. Tab. 8) für $Ho^{3+}$ ein Intensitätsgewinn der Aktivatoremission zu verzeichnen, da die $Ho^{3+}$-Emission sowohl über Sensibilisator als auch $Ho^{3+}$-Terme anregbar ist. Als Sensibilisatoren können $Er^{3+}$, $Tm^{3+}$ und $Yb^{3+}$ wirken. Die stärkste Sensibilisatorwirkung geht bei Doppeldotierung von $Tm^{3+}$ aus. In den Fällen, in denen in einer Verbindung $Ho^{3+}$ und $Tm^{3+}$ gemeinsam enthalten sind, ist zu bedenken, daß aufgrund der energetischen Reihenfolge der Aktivator- und Sensibilisatorterme ein Resonanzaustausch nicht auszuschließen ist und somit die Energieübertragung unvollständig bleiben kann, da ein Energietransfer $Tm^{3+} \longrightarrow Ho^{3+}$ zu einem gewissen Teil auch in umgekehrter Richtung erfolgt. Bei einer Doppeldotierung wirkt $Er^{3+}$ nur in Verbindung mit $Yb^{3+}$ als Aktivator. Die $Tm^{3+}$-Emission kann durch den Einbau von $Er^{3+}$ gering sensibilisiert werden. Wegen der engen Koinzidenz von $Er^{3+}$- und $Tm^{3+}$-Termen ist analog $Tm^{3+} \longrightarrow Ho^{3+}$ ein Energietransfer zwischen höher liegenden Termen nicht ausgeschlossen (18). Die Sensibilisierung der $Tm^{3+}$-Emission ($^3H_4 \longrightarrow {}^3H_6$) mittels $Yb^{3+}$ gelingt nicht, sowohl Aktivator- als auch Sensibilisatoremission verschlechtern sich.

Im Falle einer Dreifachdotierung ist die Kombination Ho/Er/Tm im Hinblick auf eine Verstärkung der Ho/Tm-Emissionsbande am erfolgreichsten. Die deutlich schwächste Aktivierung der $Ho^{3+}$-Emission $^5I_7 \longrightarrow {}^5I_8$ ist bei Dotierung mit $Er^{3+}$ und $Yb^{3+}$ zu verzeichnen. Bei der Vierfachaktivierung Ho/Er/Tm/Yb kommt die Ho/Tm-Emissionsintensität in den gleichen Bereich wie für $Ho_{0,1}Tm_{0,05}$ Doppelaktivierung.

Die bei selektiver Anregung erzielten relativen Emissionsintensitäten für die einfach und mehrfach dotierten Verbindungen $TT\text{-}Sr_8SrGd_{2-(w+x+y+z)}Ln^1_wLn^1_xLn^3_yLn^4_z\square W_4O_{24}$ sind in Tab. 9 zusammengestellt. Es wurden jeweils die bei RT und 77 K erhaltenen $S_{norm}$-Werte tabelliert, wobei $1/S_{norm}$ ein ungefähres Maß für die relative Emissionsintensität darstellt. Bei einer Gegenüberstellung der Werte ist zu beachten, daß für die RT- und 77 K-

Messungen eine unterschiedliche Probenpräparation Verwendung fand, daher sind allein die bei derselben Temperatur bestimmten Werte untereinander vergleichbar.

Für den Aktivator $Ho^{3+}$ eröffnet der Einbau der Sensibilisatoren $Er^{3+}$ und $Tm^{3+}$ neue Anregungswege. Gegenüber TT-$Sr_8SrGd_{1,9}Ho_{0,1}\square W_4O_{24}$ bleibt bei gleicher Aktivatorkonzentration in den Kombinationen $Ho_{0,1}/Er_{0,05}$ und $Ho_{0,1}/Tm_{0,05}$ die relative Intensität der $Ho^{3+}$-Emission bei $Ho^{3+}$-Anregung praktisch erhalten, so daß die im Gitter zusätzlich vorhandenen Sensibilisatoren den Energiefluß im $Ho^{3+}$-Termsystem nicht beeinflussen. Für das Aktivator/Sensibilisator-Paar $Tm_{0,1}/Er_{0,05}$ gilt im Vergleich zu $Tm_{0,1}$ entsprechendes. In keinem Fall wird jedoch für x = konst. bei Sensibilisatoranregung gegenüber der Einfachaktivierung eine Erhöhung der relativen Emissionsintensität beobachtet.

Bei Sensibilisierung mit $Yb^{3+}$ lassen sich unter $Yb^{3+}$-Einstrahlung für die Kombinationen $Ho_{0,05}/Yb_{0,1}$ und $Er_{0,05}/Yb_{0,1}$ vergleichsweise hohe relative Intensitäten der Aktivatoremission erhalten, während die $Tm^{3+}$-Emission in $Tm_{0,05}/Yb_{0,1}$ weitgehend gelöscht wird.

Der gemeinsame Einbau des Aktivators $Ho^{3+}$ mit zwei oder drei Sensibilisatoren aus der Gruppe $Er^{3+}$, $Tm^{3+}$, $Yb^{3+}$ beeinflußt die Energieführung im $Ho^{3+}$-System bei $Ho^{3+}$-Anregung nur wenig, eröffnet jedoch die der Sensibilisatoranzahl entsprechende Zahl an zusätzlichen Anregungswegen, die in einigen Fällen zu einer ebenso intensiven Aktivatoremission führen wie bei dessen direkter Anregung.

Tabelle 8 : Relative Emissionsintensität (nach 4.4.) bei breitbandiger Anregung (diffuse Reflexionsspektren) der einfach-, doppelt-, dreifach- und vierfachdotierten Verbindungen TT-$Sr_8SrGd_{2-(w+x+y+z)}Ln^1_wLn^2_xLn^3_yLn^4_z\square W_4O_{24}$

| Zusammensetzung | Ho | Er | Tm | Yb | Nd | Ho/Tm |
|---|---|---|---|---|---|---|
| TT-$Sr_8SrGd_{1,95}Ho_{0,05}\square W_4O_{24}$ | 0,0140 | | | | | |
| $Er_{0,05}$ | | 0,0060 | | | | |
| $Tm_{0,05}$ | | | 0,0496 | | | |
| TT-$Sr_8SrGd_{1,9}Ho_{0,1}\square W_4O_{24}$ | 0,0202 | | | | | |
| $Er_{0,1}$ | | 0,0086 | | | | |
| $Tm_{0,1}$ | | | 0,0462 | | | |
| $Yb_{0,1}$ | | | | 0,0028 | | |
| $Nd_{0,1}$ | | | | | 0,0112 | |
| TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Ho_{0,05}Yb_{0,1}\square W_4O_{24}$ | 0,0220 | | | 0,0021 | | |
| $Er_{0,05}Yb_{0,1}$ | | 0,0096 | | 0,0018 | | |
| $Tm_{0,05}Yb_{0,1}$ | | | 0,0268 | 0,0009 | | |

Fortsetzung Tabelle 8:

| Zusammensetzung | Ho | Er | Tm | Yb | Nd | Ho/Tm |
|---|---|---|---|---|---|---|
| TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Ho_{0,05}Er_{0,1}\square W_4O_{24}$ | 0,0282 | 0,0029 | | | | |
| $Ho_{0,1}Er_{0,05}$ | 0,0248 | 0,0018 | | | | |
| $Ho_{0,05}Tm_{0,1}$ | 0,0488[a] | | 0,0182[a] | | | 0,0670 |
| $Ho_{0,1}Tm_{0,05}$ | 0,0460[a] | | 0,0090[a] | | | 0,0550 |
| $Tm_{0,1}Er_{0,05}$ | | nicht sichtbar | 0,0462 | | | |
| $Tm_{0,05}Er_{0,1}$ | | nicht sichtbar | 0,0544 | | | |
| TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Ho_{0,05}Er_{0,05}Tm_{0,05}\square W_4O_{24}$ | | nicht sichtbar | | | | 0,0682 |
| $Ho_{0,05}Er_{0,05}Yb_{0,05}$ | 0,0173 | 0,0011 | | 0,0006 | | |
| $Ho_{0,05}Tm_{0,05}Yb_{0,05}$ | | | | nicht sichtbar | | 0,0492 |
| TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Ho_{0,05}Er_{0,05}Tm_{0,05}Yb_{0,05}\square W_4O_{24}$ | | nicht sichtbar | | 0,0015 | | 0,0554 |

[a] durch Näherungsverfahren 2.3.3.1. bestimmt

Tabelle 9 : Relative Emissionsintensität bei selektiver Anregung der einfach-, doppelt-, dreifach- und vierfachdotierten Verbindungen
TT-$Sr_8SrGd_{2-(w+x+y+z)}Ln^1_wLn^2_xLn^3_yLn^4_z\square W_4O_{24}$
( )... $S_{norm}$-Wert bei RT; [ ]... $S_{norm}$-Wert bei 77 K; { } ... stärkste Bande in ($cm^{-1}$)

| Zusammensetzung | $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ (Ho) | $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (Er) | $^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ (Tm) | $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ (Yb) | Gitter |
|---|---|---|---|---|---|
| TT-$Sr_8SrGd_{1,9}Ho_{0,1}\square W_4O_{24}$ | 21 740(1,44)[5,76]{5000} | | | | 32 790[16]{5000} |
| $Er_{0,1}$ | | 26 300(2,56)[12,96]{6450} | | | 32 790[12,96]{6400} |
| $Tm_{0,1}$ | | | 12 500(1,96)[16]{5500} | | 32 570[16]{5340} |
| TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Ho_{0,05}Yb_{0,1}\square W_4O_{24}$ | 21 740(5,76)[16]{5000} | | | 11 000(5,76)[12,96]{5000} | 32 570[16]{5000} |
| $Er_{0,05}Yb_{0,1}$ | | 26 300(16)[16]{6450} | | 10 900(4)[7,84]{6450} | 32 400[16]{6450} |
| $Tm_{0,05}Yb_{0,1}$ | | | 11 250(16)[10,24]{5350} | | 32 250[16]{5300} |
| $Ho_{0,05}Er_{0,1}$ | 21 740(4)[5,76]{5000} | 26 300(16)[16]{6490} | | | 32 570[16]{5000} |
| $Ho_{0,1}Er_{0,05}$ | 21 740(1,44)[3,24]{5000} | 26 300(16)[16]{5000} | | | 32 790[12,96]{5000} |
| $Ho_{0,05}Tm_{0,1}$ | 21 740(1,62)[7,84]{5000} | | 13 300(1,62[10,24] 5000 | | 32 570[10,24]{5000} |

Fortsetzung Tabelle 9 :

| Zusammensetzung | $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ (Ho) | $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (Er) | $^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ (Tm) | $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ (Yb) | Gitter |
|---|---|---|---|---|---|
| TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Ho_{0,1}Tm_{0,05}\square W_4O_{24}$ | 21 740(3,24)[4]{5000} | | 13 300(7,84)[16]{5000} | | 32 570(10,24]{5000 |
| $Tm_{0,05}Er_{0,1}$ | | 26 300(16)[16]{5500} | 13 000(4)[7,84]{5400} | | 32 570(16]{5400} |
| $Tm_{0,1}Er_{0,05}$ | | 26 300(16)[16]{5500} | 13 000(3,24)[4]{5400} | | 32 570(16]{5400} |
| TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Ho_{0,05}Er_{0,05}Tm_{0,05}\square W_4O_{24}$ | 21 740(5,76)[7,84]{5000} | 26 300(16)[16]{5000} | 13 200(5,76)[7,84]{5000} | | 32 570(16]{5000} |
| $Ho_{0,05}Er_{0,05}Yb_{0,05}$ | 21 740(5,76)[7,84]{5000} | 26 300(16)[16]{5000} | | 11 100(10,24){12,96]{5000} | 32 570(16]{5000} |
| $Ho_{0,05}Tm_{0,05}Yb_{0,05}$ | 21 740(5,76)[16]{5000} | | 13 300(10,24)[16]{5000} | 11 100(7,84) {5000} | 32 570(16]{5000} |
| TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Ho_{0,05}Er_{0,05}Tm_{0,05}Yb_{0,05}\square W_4O_{24}$ | 21 740(4)[5,76]{5000} | 26 300(16)[16]{5000} | 13 300(5,76)[16] {5000} | 11 100(5,76)[12,96] {5000} | 32 570(5,76]{5000} |

## 2.3.7. Emissionen im Sichtbaren Gebiet und nahen IR

Entsprechend dem Selten-Erd-aktivierten Wirtsgitter $Sr_3La_2W_2O_{12}$ (19) gelang es im Rahmen dieser Arbeit für das dotierte Wirtsgitter TT-$Sr_8SrGd_2\square W_4O_{24}$ Leuchtstoffe zu erhalten, die je nach der gewählten Anregungsenergie entweder im sichtbaren oder im nahen IR emittieren können. Die für die jeweiligen doppelt-, dreifach- und vierfach Selten-Erd-dotierten Kombinationen bei selektiver Anregung erhaltenen intensivsten Emissionsmaxima sind mit dem zur Einstrahlung verwendeten Übergang in Tabelle 10 zusammengestellt.

Die Leuchtstoffe vom Typ TT-$Sr_8SrGd_{2-(w+x)}Ln^1_wLn^2_x\square W_4O_{24}$ mit $Ln^1$ = Ho, Er, Tm und $Ln^2$ = Yb mit w = 0,05 und x = 0,1 vermögen wahlweise in zwei Spektralgebieten zu emittieren. Für die Verbindung mit $Ln^1/Ln^2$ = Ho, Er und w = 0,05 mit x = 0,1 läßt sich im Bereich von 550 - 560 nm eine grüne Emission, bei ~2000 nm eine IR-Emission, sowie eine Emission bei ~1550 nm erhalten; die $Er^{3+}$-Emission (1550 nm, $^4I_{13/2} \longrightarrow {}^4I_{15/2}$) ist nicht selektiv anregbar sondern wird immer von der $Ho^{3+}$-Emission $^5I_7 \longrightarrow {}^5I_8$ begleitet. Deswegen wird in Tab. 10 (letzte Spalte) die Schreibweise 2+1 eingeführt, um zu zeigen, daß nur zwei getrennte und eine nicht selektiv anregbare Emission im Intensitätsverhältnis 1:1 auftreten. Für die Kombination Ho/Er (w = 0,1 und x = 0,05) wird ein Leuchtstoff erhalten, welcher in zwei getrennten Emissionen in zwei verschiedenen Spektralgebieten emittiert. Für die Kombinationen Ho/Tm mit w = 0,05 und x = 0,1 sind wiederum 2+1 Emissionen zu beobachten (~460 nm (blau; ~460 nm + 550 nm (blaugrün); ~2000 nm). Bei Einstrahlung in $^5I_8 \longrightarrow {}^3H_{5,6}$ (365 nm, $Ho^{3+}$) wird eine grünblaue Emission erhalten, die vorwiegend aus $^5S_2$, $^5F_4 \longrightarrow {}^5I_8$ (~550 nm, $Ho^{3+}$) besteht, neben Anteilen an $^1G_4 \longrightarrow {}^3H_6$ (~460 nm, $Tm^{3+}$). Bei Einstrahlung in $^3H_6 \longrightarrow {}^1D_2$ (~360 nm, $Tm^{3+}$) wird die blaue $Tm^{3+}$-Emission $^1G_4 \longrightarrow {}^3H_6$ beobachtet. Die Anregung in $^3H_6 \longrightarrow {}^3F_{4,3,2}$ (~750 nm, $Tm^{3+}$) bzw. $^5I_8 \longrightarrow {}^3H_{5,6}$ führt zu einer IR-Emission bei ~2000 nm ($^5I_7 \longrightarrow {}^5I_8$, $Ho^{3+}$). Für die Kombination Ho/Tm mit w = 0,1 und x = 0,05 reduziert dich die Zahl der Emissionen auf zwei.

Für die Variante Er/Tm mit w = 0,05 und x = 0,1 ist es gelungen einen Leutstoff zu erhalten, der je nach der gewählten Anregungsenergie in drei verschiedenen Spektralgebieten zur Emission befähigt ist ( ~ 460 nm (blau); ~ 560 nm (grün); ~ 1850 nm). Die Abbildung 15 zeigt am Beispiel TT-$Sr_8SrGd_{185}Er_{0,05}Tm_{0,05}\square W_4O_{24}$ die bei selektiver Anregung erhaltenen Emissionsspektren. Bei Einstrahlung in $^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ ( ~ 360 nm, $Tm^{3+}$) wird vorwiegend die blaue Emission $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ erhalten, neben einem geringfügigen Anteil an $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ($Er^{3+}$). Die Einstrahlung in $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ ( ~ 380 nm, $Er^{3+}$) erbringt vorherrschend die grüne Emission $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ neben einem kleinen Anteil an $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$, $Tm^{3+}$). Mit dem Auge sind diese Farbtönungen (wenig grün im Blauen bzw. wenig blau im Grünen) nicht zu erkennen. Die Anregung in $^3H_6 \rightarrow {}^3F_{4,3,2}$ ( ~ 770 nm, $Tm^{3+}$) führt zu einer IR-Emission bei ~ 1850 nm ($^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$; $Tm^{3+}$) neben einem kleinen Anteil im energetisch benachbarten Gebiet von ~ 1550 nm ($^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$; $Er^{3+}$). Für die dreifachdotierten Verbindungen werden bestenfalls 2+1 Emissionen beobachtet. Auch die vierfachdotierte Verbindung vermag wahlweise nur in 2+1 verschiedenen Spektralgebieten zu emittieren.

Abb. 15: Emissionsspektrum von TT-$Sr_8SrGd_{185}Er_{0,05}Tm_{0,1}\square W_4O_{24}$
links $\nu_A$ ~780 nm ($Tm^{3+}$,$Er^{3+}$);
rechts $\nu_A$ ~380 nm ($Er^{3+}$) (——— )
$\nu_A$ ~360 nm ($Tm^{3+}$) (------)

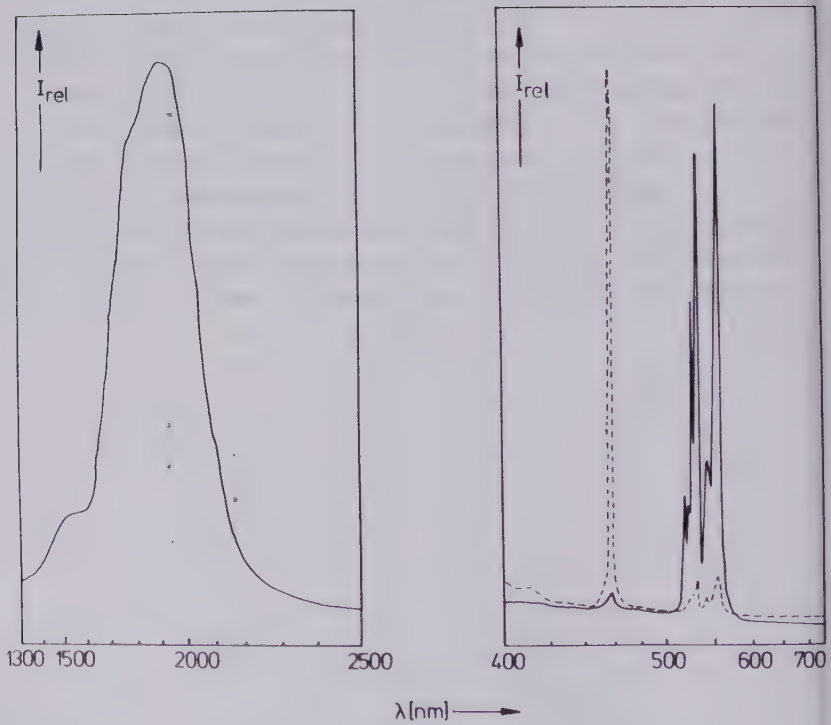


Tabelle 10 : Bandenlage und Zuordnung der intensivsten Emissions- und zugehörigen Anregungsmaxima der doppelt-, dreifach- und vierfachdotierten Verbindungen
TT-$Sr_8SrGd_{2-(w+x+y+z)}Ln^1_wLn^2_xLn^3_yLn^4_z\square W_4O_{24}$

| Verbindung | Anregung | Emission | | Zahl der beobachtbaren Emissionen |
|---|---|---|---|---|
| | | sichtbares Gebiet | nahes IR | |
| TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Ho_{0,05}Yb_{0,1}\square W_4O_{24}$ | (~365 nm; $Ho^{3+}$) $^5I_8 \rightarrow {}^3H_5, {}^3H_6$ | (~550 nm; $Ho^{3+}$) $^5S_2, {}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$ | | |
| | (~900 nm; $Yb^{3+}$) $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ | | (~2000 nm; $Ho^{3+}$) $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ | 2 |
| | (~460 nm; $Ho^{3+}$) $^5I_8 \rightarrow {}^3K_8, {}^5G_6$ | | (~2000 nm; $Ho^{3+}$) $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ | |
| TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Er_{0,05}Yb_{0,1}\square W_4O_{24}$ | (~380 nm; $Er^{3+}$) $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ | (~560 nm; $Er^{3+}$) $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ | | |
| | (~920 nm; $Yb^{3+}$) $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ | | (~1550 nm; $Er^{3+}$) $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ | 2 |
| TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Tm_{0,05}Yb_{0,1}\square W_4O_{24}$ | (~360 nm; $Tm^{3+}$) $^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ | (~460 nm; $Tm^{3+}$) $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ | | |
| | (~860 nm; $Tm^{3+}$, $Yb^{3+}$) $^3H_6 \rightarrow {}^3F_{4,3,2}$, $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ | | (~1850 nm; $Tm^{3+}$) $^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ | 2 |
| TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Ho_{0,05}Er_{0,1}\square W_4O_{24}$ | (~365 nm; $Ho^{3+}$) $^5I_8 \rightarrow {}^3H_5, {}^3H_6$ | (~550 nm; $Ho^{3+}$) $^5S_2 \rightarrow {}^5F_4, {}^5I_8$ | | |
| | | (~560 nm; $Er^{3+}$) $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ | | |
| | (~380 nm; $Er^{3+}$) $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ | (~560 nm; $Er^{3+}$) $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ | | 2+1 |
| | (~460 nm; $Ho^{3+}$) $^5I_8 \rightarrow {}^3K_8, {}^5G_6$ | | (~2010 nm; $Ho^{3+}$) $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ | |
| | (~650 nm; $Er^{3+}$, $Ho^{3+}$) $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$, $^5I_8 \rightarrow {}^5F_5$ | | (~2000 nm; $Ho^{3+}$) $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$, (~1550 nm; $Er^{3+}$) $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ | |

Fortsetzung Tabelle 10:

| Verbindung | Anregung | Emission: sichtbares Gebiet | Emission: nahes IR | Zahl der beobachtbaren Emissionen |
|---|---|---|---|---|
| TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Ho_{0,1}Er_{0,05}\square W_4O_{24}$ | (~365 nm; $Ho^{3+}$) $^5I_8 \rightarrow {}^3H_5, {}^3H_6$ | (~550 nm; $Ho^{3+}$) $^5S_2 \rightarrow {}^5F_4, {}^5I_8$<br>(~560 nm; $Er^{3+}$) $^4S_3 \rightarrow {}^4I_{15/2}$ | | |
| | (~380 nm; $Er^{3+}$) $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ | (~560 nm; $Er^{3+}$) $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ | | 2 |
| | (~460 nm; $Ho^{3+}$) $^5I_8 \rightarrow {}^3K_8, {}^5G_6$ | | (2000 nm; $Ho^{3+}$) $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ | |
| | (~800 nm; $Er^{3+}$) $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ | | | |
| TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Ho_{0,05}Tm_{0,1}\square W_4O_{24}$ | (~360 nm; $Tm^{3+}$) $^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ | (~460 nm; $Tm^{3+}$) $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ | | |
| | (~365 nm; $Ho^{3+}$) $^5I_8 \rightarrow {}^3H_5, {}^3H_6$ | (~460 nm; $Tm^{3+}$) $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$<br>(~550 nm; $Ho^{3+}$) $^5S_2, {}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$ | | 2+1 |
| | (~460 nm; $Ho^{3+}$) $^5I_8 \rightarrow {}^3K_8, {}^5G_6$ | | (~2000 nm; $Ho^{3+}$) $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ | |
| | (~750 nm; $Tm^{3+}$) $^3H_6 \rightarrow {}^3F_{4,3,2}$ | | | |
| TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Ho_{0,1}Tm_{0,05}\square W_4O_{24}$ | (~360 nm; $Tm^{3+}$) $^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ | (~550 nm; $Ho^{3+}$) $^5S_2, {}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$ | | |
| | (~365 nm; $Ho^{3+}$) $^5I_8 \rightarrow {}^3H_5, {}^3H_6$ | | | 2 |
| | (~460 nm; $Ho^{3+}$) $^5I_8 \rightarrow {}^3K_8, {}^5G_6$ | | (~2000 nm; $Ho^{3+}$) $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ | |

Fortsetzung Tabelle 10 :

| Verbindung | Anregung | Emission: sichtbares Gebiet | Emission: nahes IR | Zahl der beobachtbaren Emissionen |
|---|---|---|---|---|
| TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Er_{0,05}Tm_{0,1}\square W_4O_{24}$ | (~360 nm;$Tm^{3+}$) $^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ | (~460 nm;$Tm^{3+}$) $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ | | |
| | (~380 nm;$Er^{3+}$) $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ | (~560 nm;$Er^{3+}$) $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ | | 3 |
| | (~780 nm;$Tm^{3+}$) $^3H_6 \rightarrow {}^3F_{4,3,2}$ | | (~1850 nm;$Tm^{3+}$) $^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ | |
| TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Er_{0,1}Tm_{0,05}\square W_4O_{24}$ | (~360 nm;$Tm^{3+}$) $^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ | (~460 nm;$Tm^{3+}$) $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ | | |
| | (~380 nm;$Er^{3+}$) $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ | (~560 nm;$Er^{3+}$) $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ | | 3 |
| | (~780 nm;$Tm^{3+}$) $^3H_6 \rightarrow {}^3F_{4,3,2}$ | | (~1860 nm;$Tm^{3+}$) $^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ | |
| TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Ho_{0,05}Er_{0,05}Tm_{0,05}\square W_4O_{24}$ | (~360 nm;$Tm^{3+}$) $^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ | (~560 nm;$Er^{3+}$) $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$<br>(~550 nm;$Ho^{3+}$) $^5S_2, {}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$<br>(~460 nm;$Tm^{3+}$) $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ | | |
| | (~365 nm;$Ho^{3+}$) $^5I_8 \rightarrow {}^3H_5, {}^3H_6$ | (~560 nm;$Er^{3+}$) $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$<br>(~550 nm;$Ho^{3+}$) $^5S_2, {}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$ | | 2+1 |
| | (~380 nm;$Er^{3+}$) $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ | (~560 nm;$Er^{3+}$) $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ | | |
| | (~460 nm;$Ho^{3+}$) $^5I_8 \rightarrow {}^3K_8, {}^5G_6$ | | | |
| | (~750 nm;$Tm^{3+}$) $^3H_6 \rightarrow {}^3F_{4,3,2}$ | | (~2000 nm;$Ho^{3+}$) $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ | |

Fortsetzung Tabelle 10 .

| Verbindung | Anregung | Emission: sichtbares Gebiet | Emission: nahes IR | Zahl der beobachtbaren Emissionen |
|---|---|---|---|---|
| TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Ho_{0,05}Er_{0,05}Yb_{0,05}\square W_4O_{24}$ | (~365 nm;$Ho^{3+}$) $^5I_8 \rightarrow {}^3H_5, {}^3H_6$ | (~560 nm;$Er^{3+}$) $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ | | |
| | | (~550 nm;$Ho^{3+}$) $^5S_2, {}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$ | | |
| | (~380 nm;$Er^{3+}$) $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ | (~560 nm;$Er^{3+}$) $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ | | 2 |
| | (~900 nm;$Yb^{3+}$) $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ | | | |
| | (~460 nm;$Ho^{3+}$) $^5I_8 \rightarrow {}^3K_8, {}^5G_6$ | | (~2000 nm;$Ho^{3+}$) $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ | |
| TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Ho_{0,05}Tm_{0,05}Yb_{0,05}\square W_4O_{24}$ | (~360 nm;$Tm^{3+}$) $^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ | (~550 nm;$Ho^{3+}$) $^5S_2, {}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$ | | |
| | | (~460 nm;$Tm^{3+}$) $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ | | |
| | (~365 nm;$Ho^{3+}$) $^5I_8 \rightarrow {}^3H_5, {}^3H_6$ | (~550 nm;$Ho^{3+}$) $^5S_2, {}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$ | | |
| | (~890 nm;$Tm^{3+}$) $^3H_6 \rightarrow {}^3F_{4,3,2}$ | | | 2+1 |
| | $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ | | | |
| | (~460 nm;$Ho^{3+}$) $^5I_8 \rightarrow {}^3K_8, {}^5G_6$ | | (~2000 nm;$Ho^{3+}$) $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ | |

Fortsetzung Tabelle 10 :

| Verbindung | Anregung | Emission | | Zahl der beobachtbaren Emissionen |
|---|---|---|---|---|
| | | sichtbares Gebiet | nahes IR | |
| TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Ho_{0,05}Er_{0,05}Tm_{0,05}Yb_{0,05}\square W_4O_{24}$ | (~360 nm;$Tm^{3+}$) $^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ | (~560 nm;$Er^{3+}$) $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ | | |
| | | (~550 nm;$Ho^{3+}$) $^5S_2, {}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$ | | |
| | | (~460 nm;$Tm^{3+}$) $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ | | |
| | (~365 nm;$Ho^{3+}$) $^5I_8 \rightarrow {}^3H_5, {}^3H_6$ | (~560 nm;$Er^{3+}$) $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ | | |
| | | (~550 nm;$Ho^{3+}$) $^5S_2, {}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$ | | 2+1 |
| | (~380 nm;$Er^{3+}$) $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ | (~560 nm;$Er^{3+}$) $^5S_2, {}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$ | | |
| | (860 nm;$Yb^{3+}, Tm^{3+}$) $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ | | | |
| | $^3H_6 \rightarrow {}^3F_{4,3,2}$ | | (~2000 nm;$Ho^{3+}$) $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ | |
| | (~460 nm;$Ho^{3+}$) $^5I_8 \rightarrow {}^3K_8, {}^5G_6$ | | | |

2+1 ≡ 2 getrennte und 1 nicht selektiv anregbare Emission

## 2.3.8. Versuche zur Verbesserung der Farbtrennung

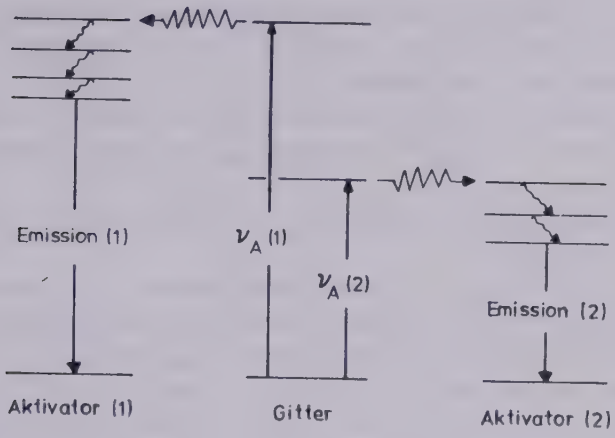
### 2.3.8.1. Einführung

Entsprechend der Untersuchungen über die Lumineszenz $W^{6+}$-haltiger Oxide (20-25) konnte bei Aktivierung des Wirtsgitters $Sr_8SrGd_2\square W_4O_{24}$ mit dreiwertigen Seltenen Erden auch eine intensive Emission im sichtbaren Gebiet beobachtet werden.

Beim gleichzeitigen Einbau von zwei Aktivatoren (1) und (2) wird eine getrennte Emission von zwei Farben dadurch gewährleistet, daß die Möglichkeit zur Aufnahme von zwei verschiedenen Energiebeiträgen besteht, die zur Anregung der Aktivatoren (1) oder (2) dienen. Schematisch läßt sich die Funktionsweise eines Zweifarbenleuchtstoffs entsprechend dem Energieübertragungsschema in Abb. 16 darstellen (20). Unter der Bezeichnung "Gitter" werden hier die Energiezustände der als Sensibilisatoren wirkenden Gitterbestandteile bzw. die charge transfer Niveaus (O $\rightarrow$ Ln) zusammengefaßt. Bei Einstrahlung der Anregungsenergie (1) und Energieübertragung auf Aktivator (1) kann, unter Zwischenschaltung von strahlungslosen Prozessen, die Energie als Emission (1) abgegeben werden. Die Anregungsenergie (2) löst die entsprechenden Vorgänge bei Aktivator (2) aus. Die direkte Anregung der als Aktivatoren eingesetzten Seltenen Erden in ihre 4f-Niveaus ist im System TT-$Sr_8SrGd_2\square W_4O_{24}$ zur Realisierung eines Zweifarbenleuchtstoffs der wohl wahrscheinlichste Weg.
Nach entsprechenden Prinzipien arbeitende Mehrfarbenleuchtstoffe sind ebenfalls denkbar. Eine gute Farbtrennung setzt genügend große Energiedifferenzen zwischen den einzelnen Anregungsenergien $\vartheta_A(1)$, $\vartheta_A(2)$, ... $\vartheta_A(n)$ voraus.

Im folgenden wird über die Versuche berichtet, am Wirtsgitter $Sr_8SrGd_2\square W_4O_{24}$ durch Doppeldotierung in Abhängigkeit von der gewählten Anregungsenergie die Emissionsfarbe des einen oder des anderen Aktivators herbeizuführen.

Abb. 16 : Energietransfer-Schema eines Zweifarbenleuchtstoffes




2.3.8.2. Rot/Blau-Trennung

Für die Kombination Eu/Tm wäre eine selektive Anregung über die jeweiligen intensivsten 4f → 4f-Übergänge $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (Eu, $\nu_A \sim 25\ 300\ cm^{-1}$) bzw. $^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ (Tm, $\nu_A \sim 28\ 000\ cm^{-1}$) denkbar. Das intensivste Emissionsmaximum des $Eu^{3+}$ ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) liegt im Roten, das von $Tm^{3+}$ ($^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$) im Blauen.

Die Emissionsspektren in Abb. 17 zeigen, an Beispielen derjenigen Verbindungen, bei welchen die beste Farbtrennung zu erreichen war, daß eine vollständige Rot/Blau-Trennung im Wirtsgitter TT-$Sr_8SrGd_2\square W_4O_{24}$ nicht herbeigeführt werden konnte.

Wie die Abb. 17 deutlich macht ist eine selektive Anregung des $Eu^{3+}$ möglich. Im Emissionsspektrum wird bei einer Anregungsenergie von $Eu^{3+}$ mit $25\ 300\ cm^{-1}$ keine $Tm^{3+}$-Emission beobachtet. Die visuell zu beobachtende schwach violette Färbung stammt vom blau-violetten Erregerlicht. Bei $28\ 000\ cm^{-1}$ angeregt, zeigt die $Tm^{3+}$-Emission nicht die übliche blaue sondern ebenfalls eine violette Farbe. Der Eu-Aktivator hat sein intensivstes Anregungsmaximum bei $25\ 300\ cm^{-1}$. Seine selektive Anregung ist möglich,

da die entsprechenden Banden des $Tm^{3+}$ zwischen ~ 26 900 - 28 000 $cm^{-1}$ liegen und eine genügend große Energiedifferenz vorhanden ist. Eine Anregung des Tm-Aktivators in sein bei ~28 000 $cm^{-1}$ liegendes Maximum führt dagegen auch zu einer Anregung des Eu, da die am nächsten benachbarten $Eu^{3+}$-Anregungsbanden mit ~27 600 $cm^{-1}$ und 27 400 $cm^{-1}$ der verwendeten Energiewellenlänge sehr nahe kommen.
Bei sehr kleinen $S_{norm}$-Werten müßte die Anregung schmalbandig genug erfolgen, daß die Eu-Übergänge nicht mehr mitangeregt würden.
Es wurden manigfaltige Versuche zur Verringerung der $S_{norm}$-Werte unternommen.
Eine Übersicht der untersuchten Verbindungen, ihre Bandenlagen und Zuordnung der intensivsten Emissions- und zugehörigen Anregungsmaxima sowie einige Gitterdaten zeigt Tabelle 11.
Der Ersatz des größeren $Sr^{2+}$ gegen das kleinere $Ca^{2+}$ (*) zu TT-$Sr_8Sr_{1-x}Ca_xGd_{2-(y+z)}Ln_yLn_z\square W_4O_{24}$ führte zu keiner Verbesserung der $S_{norm}$-Werte. Der Einbau des größeren dreiwertigen Lanthans anstelle von Gadolinium führt zum Verbindungstyp TT-$Sr_8SrGd_{2-(w+y+z)}La_wLn_yLn_z\square W_4O_{24}$. Da nach den unter (29) aufgeführten Ergebnissen die hexagonale Tieftemperaturmodifikation immer die besten Lumineszenzeigenschaften liefert, mußte sich der La-Einbau auf das Gebiet $w \leq 0{,}5$ beschränken, da für $w > 0{,}5$ eine tetragonale Struktur erhalten wurde und die $S_{norm}$-Werte anstiegen.

---

* nach (28): $r_{Sr^{2+}} = 1{,}44\,\text{Å}$ und $r_{Ca^{2+}} = 1{,}34\,\text{Å}$

Abb. 17 : Emissionsspektren von

a) TT-$Sr_8SrGd_{1,0}La_{0,5}Eu_{0,2}Tm_{0,3}\square W_4O_{24}$

mit $\nu_A$ (Eu) 25 300 $cm^{-1}$ (———)

mit $\nu_A$ (Tm) 28 000 $cm^{-1}$ (- - - - -)

b) TT-$Sr_8SrGd_{1,9}Eu_{0,05}Tm_{0,05}\square W_4O_{24}$

mit $\nu_A$ (Eu) 25 300 $cm^{-1}$ (———)

mit $\nu_A$ (Tm) 28 000 $cm^{-1}$ (- - - - -)

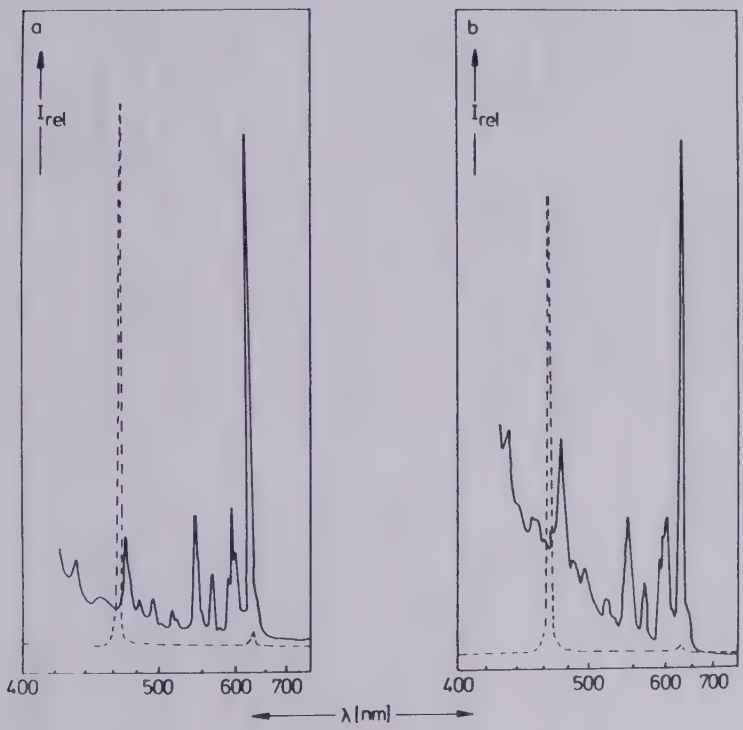


Tabelle 11 : Bandenlage und Zuordnung der intensivsten Emissions- und zugehörigen Anregungsmaxima.
( Das Intensitätsverhältnis in eckigen Klammern).

| Verbindung | Anregung | Emission | Gitterdaten |
|---|---|---|---|
| TT-$Sr_8SrEu_{1,9}Tm_{0,1}\square W_4O_{24}$ | (360 nm;$Tm^{3+}$) $^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ | (620 nm;$Eu^{3+}$) $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ [4]<br>(460 nm;$Tm^{3+}$) $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ [1] | |
| | (395 nm;$Eu^{3+}$) $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ | (620 nm;$Eu^{3+}$) $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ | |
| TT-$Sr_8SrGd_{1,0}Eu_{0,5}Tm_{0,5}\square W_4O_{24}$ | | | inhomogen |
| TT-$Sr_8SrGd_{1,3}Eu_{0,2}Tm_{0,5}\square W_4O_{24}$ | | | " |
| TT-$Sr_8Sr_{0,7}Ca_{0,3}Gd_{1,3}Eu_{0,2}Tm_{0,5}\square W_4O_{24}$ | | | " |
| TT-$Sr_8SrGd_{1,6}Eu_{0,1}Tm_{0,3}\square W_4O_{24}$ | | | " |
| TT-$Sr_8Sr_{0,9}Ca_{0,1}Gd_{1,6}Eu_{0,1}Tm_{0,3}\square W_4O_{24}$ | | | " |
| TT-$Sr_8SrGd_{1,7}Eu_{0,1}Tm_{0,2}\square W_4O_{24}$ | | | " |
| TT-$Sr_8Sr_{0,8}Ca_{0,2}Gd_{1,7}Eu_{0,1}Tm_{0,2}\square W_4O_{24}$ | (360 nm;$Tm^{3+}$) $^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ | (460 nm;$Tm^{3+}$) $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ [30]<br>(620 nm;$Eu^{3+}$) $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ [1] | TT mit Spur HT |
| | (395 nm;$Eu^{3+}$) $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ | (620 nm;$Eu^{3+}$) $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ [5]<br>(460 nm;$Tm^{3+}$) $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ [1] | |
| TT-$Sr_8SrGd_{1,8}Eu_{0,1}Tm_{0,1}\square W_4O_{24}$ | (360 nm;$Tm^{3+}$) $^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ | (460 nm;$Tm^{3+}$) $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ [35]<br>(620 nm;$Eu^{3+}$) $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ [1] | a = 9,95$_9$; c = 19,03 Å |

Fortsetzung Tabelle 11 :

| Verbindung | Anregung | Emission | Gitterdaten |
|---|---|---|---|
| TT-$Sr_8SrGd_{1,8}Eu_{0,1}Tm_{0,1}\square W_4O_{24}$ | (395 nm; $Eu^{3+}$) $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ | (620 nm; $Eu^{3+}$) $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ [4] | |
| | | (460 nm; $Tm^{3+}$) $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ [1] | |
| $Sr_8SrLa_{1,7}Eu_{0,1}Tm_{0,2}\square W_4O_{24}$ (HT) | | | tetragonal |
| $Sr_8SrGd_{0,5}La_{0,75}Eu_{0,15}Tm_{0,5}\square W_4O_{24}$ (HT) | | | |
| TT-$Sr_8SrGd_{1,2}La_{0,5}Eu_{0,1}Tm_{0,2}\square W_4O_{24}$ | (360 nm; $Tm^{3+}$) $^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ | (460 nm; $Tm^{3+}$) $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ | hexagonal |
| | (395 nm; $Eu^{3+}$) $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ | (620 nm; $Eu^{3+}$) $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ | |
| HT-$Sr_8SrGd_{1,0}Eu_{0,2}Tm_{0,3}\square W_4O_{24}$ | (360 nm; $Tm^{3+}$) $^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ | (460 nm; $Tm^{3+}$) $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ [30] | $a = 8,24_2$ Å |
| | | (620 nm; $Eu^{3+}$) $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ [1] | |
| | (395 nm; $Eu^{3+}$) $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ | (620 nm; $Eu^{3+}$) $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ | |
| TT-$Sr_8SrGd_{1,85}Eu_{0,05}Tm_{0,1}\square W_4O_{24}$ | (360 nm; $Tm^{3+}$) $^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ | (460 nm; $Tm^{3+}$) $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ (Spur Eu) | $a = 9,95_4$; $c = 19,02$ Å |
| | (395 nm; $Eu^{3+}$) $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ | (620 nm; $Eu^{3+}$) $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ | |
| TT-$Sr_8SrGd_{1,9}Eu_{0,05}Tm_{0,05}\square W_4O_{24}$ | (360 nm; $Tm^{3+}$) $^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ | (460 nm; $Tm^{3+}$) $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ (Spur Eu) | $a = 9,94_9$; $c = 19,01$ Å |
| | (395 nm; $Eu^{3+}$) $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ | (620 nm; $Eu^{3+}$) $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ | |

## 3. Verbindungen der Zusammensetzung $Sr_8SrLn_2^{3+}\square Te_4O_{24}$

### 3.1. Darstellung und Struktur

Zur Darstellung von Präparaten der Zusammensetzung $Sr_8SrLn_2^{3+}\square Te_4O_{24}$ wurden stöchiometrische Mengen der Ausgangsprodukte $SrCO_3$ (Ventron; 99,9 %), $Ln_2O_3$ (Ln = La (bei 850°C zur Gewichtskonstanz geglüht) Nd, Sm-Gd, Dy-Lu, Sc) und $LnO_{1,75}$ (Ln = Pr, Tb) jeweils 99,9%, Rasmus & Co und $TeO_2$ (Merck; p.A.) in einer Achatreibschale sorgfältig verrieben und an der Luft umgesetzt.

Versuche zur Ermittlung der Darstellungsbedingungen mit Ln = Yb, Gd, La, bei denen die Reaktionstemperatur ausgehend von 550°C um täglich 50°C gesteigert wurden ergaben, daß sich der Perowskit mit Ln = Yb, Gd bereits bei 900 - 950°C bildet und nach längerem Erhitzen auf 1100°C zersetzt, während für Ln = La zur vollständigen Umsetzung Temperaturen von 1100 - 1200°C erforderlich waren und auch bei 1400°C noch keine Zersetzung eintrat. Da die Te-Komponente unterhalb 900°C keine Flüchtigkeit zeigte, nahmen alls weiteren Umsetzungen ihren Ausgang bei 900°C. Nach etwa 2-stündiger Reaktion wurde erneut fein verrieben und anschließend bei 900 - 950°C geglüht (9 d (Dy, Tb), 16 d (Y), 19 d (Ho, Gd) 20 d (Er), 26 d (Tm), 36 d (Yb); wobei die unterschiedliche Länge der Glühzeiten mit der verschiedenen Reaktionsfähigkeit der verwendeten Ln-Oxide in Beziehung steht, das für Ln = Yb, Tm, Er, Ho, Gd, Y erst nach Zusatz von 2x1% $SrCO_3$ vollständig reagierte. Mit Ln = Lu ließ sich ein einheitliches Präparat nach 7-tägigem Glühen bei 1050°C erhalten. Für Ln = Eu entstand bei 900 - 950°C (Eu(I)) als Hauptprodukt ein kubischer Perowskit neben kleinen Anteilen einer zweiten Phase (s.u.), die auch nach längerem Erhitzen nicht verschwand. Ein zweites, ausschließlich bei 900°C geglühtes Präparat (Eu(II)): 6x1h; 1 d; 3 d) war einheitlich kubisch; die Gitterkonstante stimmte mit der kubischen Phase in Eu(I) überein. Mit Ln = Sm, Nd, Pr, La bildeten sich bei 900 - 950°C ebenfalls zwei Perowskitphasen (kubisch und tetragonal) nebeneinander, wobei der tetragonale Anteil mit steigendem Ln-Radius zunahm. Für Ln = Sm durchgeführte Versuche zur Reindarstellung der kubischen Phase durch längeres Erhitzen bei 700 - 800°C schlugen fehl. Die Präparate mit Ln = Nd, Pr, La zeigten ebenfalls, daß die Umwandlung kubisch → tetragonal irreversibel ist. Nach Temperaturerhöhung in Schritten

von 50°C innerhalb von 20 d auf 1100 - 1200°C konnten mit Ln = Sm, Nd, Pr, La einheitliche, tetragonale Perowskite erhalten werden. Die Umsetzungen wurden jeweils nach etwa 2 Tagen unterbrochen, die Präparate an der Luft abgekühlt, sorgfältig verrieben und röntgenographisch untersucht. Die Verbindungen zeigen folgende Farben: weiß (La, Sm - Dy, Tm, Yb, Lu, Y); hellgrün (Pr); hellblau (Nd); gelblich-weiß (Ho); hellrosa (Er). Nach den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen sind in keinem Fall $CO_3$- oder OH-Gruppen bzw. $H_2O$ vorhanden.

Versuche zur Darstellung von Verbindungen mit Ln = Sc, Ce schlugen fehl; mit Ln = Sc bildeten sich als Hauptprodukt 2 kubische Perowskitphasen ($a = 8{,}08_9$ ; $8{,}29_2$ Å) und mit Ce neben $CeO_2$ ein kubischer Perowskit mit $a = 8{,}29_8$ Å).

## 3.2. Röntgenographische Untersuchungen

Mit Ln = La, Pr, Nd, Sm-Lu, Y konnten einheitliche Perowskite der Zusammensetzung $Sr_8SrLn_2\square Te_4O_{24}$ erhalten werden. Die Gitterkonstanten finden sich in Tabelle 12. Abb. 18 zeigt den Gang von a bzw. $\sqrt[3]{V}$ (tetragonale Verbindungen) in Abhängigkeit von $r_{Ln}{}^{3+}$ ( bezogen auf eine 8 Å-Zelle). Nach Gittersymmetrie und Zellgrösse sind in der Reihe $Sr_8SrLn_2\square Te_4O_{24}$ vier Gruppen zu unterscheiden:

Die Verbindungen mit den kleineren $Ln^{3+}$-Ionen Lu, Yb Tm gehören zur Gruppe 1 und kristallisieren in einer kubischen 1:1 geordneten Perowskitstruktur ($a \sim 8$ Å); die Auslöschungsbedingungen lauten h,k,l alle gerade oder ungerade. Die Ordnung auf den Oktaederplätzen ist an dem Auftreten der uuu-Reflexe (8 Å-Überstruktur) zu erkennen, deren Intensität für die Zusammensetzung $A_2BB'O_6$ von $(f_B - f_{B'})^2$ abhängt.

Tabelle 12 : Gitterkonstanten (Å)[a], Reflexintensitäten, Dichten und Te-Gehalte

| $Ln^{3+}$ | | I(8Å-Zelle) 200/111 | I(16Å-Zelle) 440/511, 333 | ($g/cm^3$) gef.[b] | ber. | Te(%) gef. | ber. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| La | a=2x8,254 c=2x8,183 | 1,5:1 | 4:1 | 5,64 | 5,840 | 25,9 | 26,03 |
| Pr | a=2x8,245 c=2x8,177 | 1:1 | 5:1 | - | 5,860 | - | 25,98 |
| Nd | a=2x8,235 c=2x8,180 | 1:1 | 4:1 | - | 5,901 | - | 25,89 |
| Sm | a=2x8,213 c=2x8,160 | 1,3:1 | 4:1 | 5,75 | 5,984 | 25,7 | 25,72 |
| Eu | a=2x8,257 | 0,5:1 | 4:1 | - | 5,860 | - | 25,69 |
| Gd | a=2x8,247 | 0,5:1 | 5:1 | 5,75 | 5,913 | 25,5 | 25,55 |
| Tb | a=2x8,228 | 0,8:1 | 6:1 | 5,78 | 5,964 | - | 25,51 |
| Dy | a=2x8,231 | 1:1 | 9:1 | - | 5,978 | - | 25,42 |
| Ho | a=2x8,232 | 1:1 | 11:1 | - | 5,991 | - | 25,36 |
| Er | a=2x8,232 | 2:1 | 15:1 | - | 6,005 | - | 25,30 |
| Tm | a= 8,220 | 2:1 | - | 5,87 | 6,041 | 25,2 | 25,26 |
| Yb | a= 8,217 | 3:1 | - | - | 6,073 | - | 25,15 |
| Lu | a= 8,204 | 4:1 | - | - | 6,114 | - | 25,11 |
| Y | a= 8,236 | 0,6:1 | 15:1 | 5,29 | 5,531 | 27,4 | 27,43 |

a = ± 0,005

b = ± 0,05

Abb. 18 : Gitterkonstanten bzw. $V^{1/3}$ (bezogen auf eine 8 Å-Zelle) in Abhängigkeit von $r_{Ln}{}^{3+}$

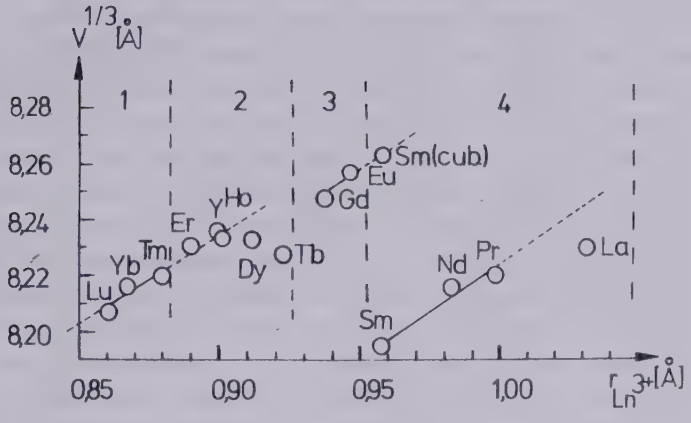



Tabelle 13 : Atomlagen von $Sr_9Lu_2W_4O_{24}$

| | | | x | y | z | I | Besetzungen II | III |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (Sr,Lu)(1) | in | 8c | 1/4 | 1/4 | 1/4 | Sr 1,000 | Sr 0,875 | Sr 0,956 |
| | | | | | | Lu - | Lu 0,125 | Lu 0,044 |
| (Sr,Lu)(2) | in | 4a | 0 | 0 | 0 | Sr 0,250 | Sr 0,500 | Sr 0,338 |
| | | | | | | Lu 0,500 | Lu 0,250 | Lu 0,413 |
| Te(1) | in | 4b | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1,000 | 1,000 | 1,000 |
| O(1) | in | 24e | 1/4 | 0 | 0 | 1,000 | 1,000 | 1,000 |

Im folgenden wird die Lage 8c mit A-Position und 4a mit B-Position bezeichnet.

Am Beispiel der Lu-Verbindung wurden Intensitätsberechnungen an Pulverdaten für drei Verteilungsvorschläge der Kationen (R.G. Fm3m; Tab. 13) durchgeführt. Die Ergebnisse der Intensitätsrechnung für die verschiedenen Ionenverteilungen zeigt Tabelle 14. Da die R'-Werte der Verteilungen I und III sich nur wenig unterscheiden ergibt sich die Notwendigkeit, nicht nur den auf die Intensität aller Reflexe (h,k,l alle gerade oder ungerade) bezogenen R'-Wert heranzuziehen, sondern die R'-Werte für die Überstrukturreflexe (h,k,l alle ungerade) getrennt zu betrachten, da diese besonders empfindlich auf die Ordnung ansprechen. $R'(uuu) = \Sigma / I_c(uuu) - I_o(uuu) / \Sigma I_c(uuu)$ ergab für I: 80%; II: 49,8% und Verteilung III: 37.5%. Aus den Werten geht hervor, daß das Modell III die Intensitätsabfolge der uuu-Reflexe wesentlich besser wiedergibt als der Verteilungsvorschlag I, so daß damit zu rechnen ist, daß sich ein Teil der Lu-Ionen auf den A-Plätzen befindet. Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen (s. unter 3.3. und 3.4.) stehen hiermit in Einklang.
Innerhalb der Gruppe 1 nehmen die Gitterkonstanten mit steigendem $r_{Ln}3+$ zu. Für Ln = Er-Tb, Y schließt sich die Gruppe 2 an. Auf den Röntgenaufnahmen treten neben den für die 1:1 geordnete 8 Å-Struktur charakteristischen Reflexe zwei Sorten weiterer schwächerer Interferenzen hinzu. Eine Reflexgruppe läßt sich bei Beibehaltung der 8 Å-Zelle jedoch unter Verlust der Flächenzentrierung mit gemischten Indices indizieren; die andere ist nach Verdopplung von a (16 Å-Zelle) mit h,k,l alle ungerade (16 Å-Überstruktur) indizierbar. Die Intensität der 8 Å- und 16 Å-Überstrukturreflexe (vgl. die am Beispiel der Reflexpaare 200/111 (8 A-Zelle) bzw. 440/511, 333 (16 Å-Zelle) in Tab. 12 angeführten Werte) nimmt innerhalb der Reihe Er-Tb mit steigendem Ln-Radius zu; für Ln = Y fällt die Intensität der 8 Å-Überstrukturreflexe höher aus, was aufgrund des geringen Streuvermögens von $Y^{3+}$ zu erwarten ist. Innerhalb der Gruppe 2 ändern sich die Gitterkonstanten nur wenig. Gegenüber den von der Gruppe 1 extrapolierten Werten fallen die Zellabmessungen mit Ln = Dy, Tb deutlich ab. Dieser Effekt läßt sich ebenso wie das Anwachsen der 8 Å-Überstrukturreflexe mit einem Platzwechsel $Ln^{3+} \longrightarrow Sr^{2+}$ in Richtung auf $Sr_6Ln_2(Sr_3\square)Te_4O_{24}$ erklären. Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen liefern ein entsprechendes Ergebnis (siehe unter 3.3.). Die ausschnittsweise Indizierung (bis $2\theta = 60^o$) eines Vertreters der Gruppe 2 zeigt Tabelle 15.

Tabelle 14: Beobachtete ($I_o$) und berechnete ($I_c$) Intensitäten der Modelle I, II und III für $Sr_9Lu_2\square Te_4O_{24}$ sowie dem isotropen Temperaturfaktor B und den zugehörigen R'-Werten.

| $\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef. | ber. | hkl | $I_o$ | $I_c$ I | II | III |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 262 | 265 | 111 | 20,2 | 12,5 | 30,7 | 18,7 |
| 352 | 353 | 200 | 97,5 | 71,5 | 24,3 | 53,5 |
| 705 | 706 | 220 | 1005,3 | 1017,6 | 961,8 | 1022,6 |
| 971 | 971 | 311 | 6,7 | 5,5 | 15,4 | 8,6 |
| - | 1060 | 222 | 0 | 8,0 | 20,2 | 11,7 |
| 1410 | 1410 $\alpha_1$ | 400 | 282,4 | 310,4 | 306,7 | 311,9 |
| 1416 | 1417 $\alpha_2$ | | | | | |
| - | 1678 | 331 | 0 | 2,1 | 6,4 | 3,4 |
| 1765 | 1763 $\alpha_1$ | 420 | 40,3 | 22,1 | 6,9 | 15,9 |
| 1773 | 1772 $\alpha_2$ | | | | | |
| 2116 | 2116 $\alpha_1$ | 422 | 373,2 | 331,1 | 342,2 | 332,9 |
| 2126 | 2126 $\alpha_2$ | | | | | |
| 2379 | 2380 $\alpha_1$ | 511/333 | 6,7 | 1,5 | 4,6 | 2,5 |
| 2389 | 2392 $\alpha_2$ | | | | | |
| 2818 | 2821 $\alpha_1$ | 440 | 131,1 | 152 | 164,2 | 152,8 |
| 2832 | 2835 $\alpha_2$ | | | | | |
| 3087 | 3085 $\alpha_1$ | 531 | 3,4 | 1,4 | 9,4 | 2,2 |
| 3170 | 3173 $\alpha_1$ | 600/442 | 13,4 | 7,7 | 2,5 | 5,5 |
| 3191 | 3189 $\alpha_2$ | | | | | |
| 3524 | 3526 $\alpha_1$ | 620 | 100,9 | 115,9 | 130,9 | 116,5 |
| 3546 | 3544 $\alpha_2$ | | | | | |
| - | 3797 | 533 | 0 | 0,5 | 1,5 | 0,7 |
| - | 3885 | 622 | 0 | 0,7 | 2,8 | 1,1 |
| 4232 | 4231 $\alpha_1$ | 444 | 20,2 | 41,0 | 48,5 | 41,2 |
| 4252 | 4252 $\alpha_2$ | | | | | |
| - | 4496 | 531 | 0 | 0,3 | 1,2 | 0,5 |
| - | 4503 | 211 | 0 | 0,3 | 1,2 | 0,5 |
| 4590 | 4591 | 640 | 6,7 | 2,6 | 1,0 | 1,8 |
| 4935 | 4936 $\alpha_1$ | 642 | 114,3 | 117,2 | 144,9 | 117,8 |
| 4958 | 4961 $\alpha_2$ | | | | | |

I: $Sr_8(SrLu_2\square)Te_4O_{24}$ mit B = 1,75 ist R' = 10,1%
II: $Sr_7Lu(Sr_2Lu\square)Te_4O_{24}$ mit B = 1,0 ist R' = 18,0%
III: $Sr_{7,65}Lu_{0,35}(Sr_{1,35}Lu_{1,65}\square)Te_4O_{24}$ mit B = 1,75 ist R' = 11,5%

Tabelle 15 : Röntgeninterferenzen von $Sr_8SrHo_2\square Te_4O_{24}$
$a = 2x8,23_2$ Å
Zählrohraufnahme mit CuKα-Strahlung

| Int. | $\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef. | ber. | hkl[a] | Int. | $\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef. | ber. | hkl[a] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| m-s | 264 | 263 | 111 | sw | 1643 | 1642 $\alpha_1$ | 751/555 |
| m-s | 351 | 351 | 200 | ssw | 1653 | 1650 $\alpha_2$ | |
| m | 439 | 438 | 210 | ssw | 1666 | 1663 $\alpha_1$ | 331 |
| m | 525 | 526 | 211 | sssw | 1673 | 1672 $\alpha_2$ | |
| m-s | 593 | 592 | 511/333 | sw-m | 1752 | 1751 $\alpha_1$ | 420 |
| sss | 701 | 702 | 220 | sw | 1761 | 1760 $\alpha_2$ | |
| ssw | 769 | 767 | 531 | sssw | 1818 | 1817 $\alpha_1$ | 911/753 |
| sw | 791 | 789 | 300 | sw | 1992 | 1992 $\alpha_1$ | 931 |
| ssw | 877 | 877 | 310 | ssw | 2005 | 2002 $\alpha_2$ | |
| sw-m | 965 | 965 | 311 | ss | 2104 | 2101 $\alpha_1$ | 422 |
| m | 1292 | 1291 $\alpha_1$ | 731/553 | s | 2114 | 2112 $\alpha_2$ | |
| m-sw | 1298 | 1298 $\alpha_2$ | | sw | 2168 | 2167 $\alpha_1$ | 933/755/771 |
| ss | 1403 | 1401 $\alpha_1$ | 400 | ssw | 2277 | 2276 $\alpha_1$ | 510/431 |
| s | 1409 | 1408 $\alpha_2$ | | sw-m | 2348 | 2342 $\alpha_1$ | 951/773 |
| sw | 1490 | 1488 $\alpha_1$ | 410 | sw | 2352 | 2354 $\alpha_2$ | |
| ssw | 1498 | 1496 $\alpha_2$ | | sw-m | 2364 | 2364 $\alpha_1$ | 511/333 |
| ssw | 1578 | 1576 $\alpha_1$ | 330/411 | sw | 2377 | 2376 $\alpha_2$ | |

a) hkl für verdoppelte Gitterkonstante sind unterstrichen; die übrigen Werte beziehen sich auf eine 8Å-Zelle. s = stark; m = mittel; sw = schwach

Für die Gruppe 3 (Ln = Gd, Eu) ist gegenüber der Gruppe 2 ein Anstieg der Gitterkonstanten zu erkennen. Es werden die gleichen Auslöschungsbedingungen wie für die Gruppe 2 beobachtet. Die Intensität der 16 Å- und 8 Å-Überstrukturreflexe hat erneut zugenommen und die höchsten Werte erreicht. Hieran ist zu erkennen, daß die Ordnung gegenüber der Gruppe 2 gewachsen ist, so daß der Platzwechsel $Ln^{3+} \longrightarrow Sr^{2+}$ seinen Abschluß gefunden haben dürfte. Innerhalb der Gruppe 3 steigen die Zellabmessungen an, die Gitterkonstante der für Ln = Sm aufgefundenen kubischen Perowskitphase ($a = 8,26_2$ Å) fügt sich hieran an (s.Abb. 18).

Am Beispiel $Sr_8SrGd_2\square Te_4O_{24}$ ist eine ausschnittsweise Indizierung (bis $2\vartheta = 60^o$) für einen Vertreter der Gruppe 3 in Tabelle 16 angeführt.

Tabelle 16 : Röntgeninterferenzen von $Sr_8SrGd_2\square Te_4O_{24}$
$a = 2x8{,}24_7$ Å
Zählrohraufnahme mit CuKα-Strahlung

| | $\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ | | | | | $\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Int. | gef. | ber. | | hkl[a] | Int. | gef. | ber. | | hkl[a] |
| s | 263 | 262 | | 111 | sw-m | 1660 | 1657 | $\alpha_1$ | 331 |
| m | 350 | 350 | | 200 | sw | 1667 | 1666 | $\alpha_2$ | |
| m | 438 | 437 | | 210 | m | 1746 | 1745 | $\alpha_1$ | 420 |
| m | 525 | 524 | | 211 | sw | 1756 | 1753 | $\alpha_2$ | |
| ss | 591 | 590 | | 511/333 | sw-m | 1812 | 1810 | $\alpha_1$ | 911/753 |
| ssss | 699 | 699 | | 220 | sw | 1821 | 1819 | $\alpha_2$ | |
| m-sw | 765 | 765 | | 531 | sw | 1921 | 1919 | $\alpha_1$ | 332 |
| m | 787 | 786 | | 300 | ssw | 1929 | 1929 | $\alpha_2$ | |
| sw-m | 874 | 872 | $\alpha_1$ | 310 | m | 1987 | 1985 | $\alpha_1$ | 931 |
| sw-m | 940 | 939 | | 533 | sw-m | 1996 | 1994 | $\alpha_2$ | |
| m-s | 963 | 960 | $\alpha_1$ | 311 | ss | 2096 | 2094 | $\alpha_1$ | 422 |
| m | 967 | 964 | $\alpha_2$ | | s | 2106 | 2104 | $\alpha_2$ | |
| s | 1289 | 1287 | $\alpha_1$ | 731/553 | m | 2161 | 2159 | $\alpha_1$ | 933/755/771 |
| m | 1294 | 1293 | $\alpha_2$ | | sw-m | 2172 | 2170 | $\alpha_2$ | |
| ss | 1398 | 1396 | $\alpha_1$ | 400 | sw | 2269 | 2268 | $\alpha_1$ | 510/431 |
| s | 1404 | 1403 | $\alpha_2$ | | ssw | 2281 | 2279 | $\alpha_2$ | |
| m-sw | 1484 | 1483 | $\alpha_1$ | 410/322 | s | 2336 | 2333 | $\alpha_1$ | 951/773 |
| sw | 1492 | 1490 | $\alpha_2$ | | m-s | 2347 | 2345 | $\alpha_2$ | |
| m | 1573 | 1570 | $\alpha_1$ | 330/441 | m-s | 2358 | 2355 | $\alpha_1$ | 511/333 |
| m-sw | 1580 | 1578 | $\alpha_2$ | | m | 2369 | 2367 | $\alpha_2$ | |
| m | 1638 | 1636 | $\alpha_1$ | 751/555 | | | | | |
| m-sw | 1645 | 1644 | $\alpha_2$ | | | | | | |

a) hkl für verdoppelte Gitterkonstanten sind unterstrichen; die restlichen Werte beziehen sich auf eine 8Å-Zelle.

Mit Ln = Sm, Nd, Pr, La (Gruppe 4) bilden sich bei hohen Temperaturen tetragonale Perowskite (zum Vergleich wurde eine entsprechende Zellgröße wie für die kubischen Verbindungen verwendet; eine vollständige Indizierung ist jedoch bei Wahl der kleineren tetragonalen Zelle ($a/\sqrt{2}$, c) möglich). Das c/a-Verhältnis nimmt von 0,994 (Sm) auf 0,991 (La) ab. Es treten die gleichen Reflexgruppen wie für die Gruppe 2 und 3 auf. Gegenüber der Gruppe 3 hat sich die Intensität der 16 Å-Überstrukturreflexe nicht verändert, während die 8 Å-Überstrukturreflexe deutlich abgenommen haben, was mit einem Wechsel der Kationenstellen von den B- auf die A-Plätze erklärt werden könnte. Im Vergleich zur Gruppe 3 haben die Zellabmessungen stark abgenommen; innerhalb der Gruppe 4 wird mit Ln = Sm, Nd, Pr ein linearer Anstieg beobachtet, während die Werte der La-Verbindung gegenüber den extrapolierten Größen zu niedrig ausfallen, was auf eine Sonderstellung hinweisen könnte.

Tabelle 17 zeigt am Beispiel $Sr_8SrPr_2\square Te_4O_{24}$ eine ausschnittsweise Indizierung (bis $2\vartheta = 60^{\circ}$) für einen Vertreter der Gruppe 4.

Tabelle 17 : Röntgeninterferenzen von $Sr_8SrPr_2\square Te_4O_{24}$
$a = 2x8,24_5$ Å; $c = 2x8,17_7$ Å
Zählrohraufnahme mit CuKα-Strahlung

| Int. | $\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef. | ber. | hkl[a)] |
|---|---|---|---|
| sw-m | 174 | 175; 176; 176 | 110/011/101 |
| s | 264 | 263 | 111 |
| m-s | 350 | 349; 355 | 200/002 |
| m | 418 | 417; 419 | 331/313 |
| sw | 443 | 436; 442; 438 | 210/012/201 |
| m | 526 | 526; 530 | 211/112 |
| ss | 590 | 590; 593; 600 | 511/333/115 |
| ssss | 701 | 699; 705 | 220/022 |
| m | 768 | 765; 768; 774 | 531/513/135 |
| sw | 792 | 787; 800 | 300/003 |
| sw | 875 | 874; 887; 876 | 310/013/301 |
| sw | 954 | 943; 949 | 533/335 |
| m | 966 | 963; 975 | 311/113 |
| m | 1125 | 1136;1142;1450 | 320/302/023 |
| sw | 1232 | 1225;1228;1237 | 321/312/123 |
| s | 1295 | 1290/1293/1307/1298 | 731/553/713/137/535 |
| s-ss | 1398 | 1399 | 400 |
| m | 1422 | 1422 | 004 |
| sw-m | 1495 | 1486;1492;1488;1510; 1499 | 410/322/401/014/223 |
| sw-m | 1577 | 1575;1574;1579;1587; 1587 | 411/330/114/303/033 |
| m | 1649 | 1648;1640;1648;1657 | 555/751/715/157 |
| m | 1674 | 1662;1674 | 331/313 |
| sw-m | 1756 | 1748;1754;1771 | 420/402/024 |
| m | 1826 | 1824;1859;1839 $\alpha_1$ | |
| m | 1847 | 1843;1865;1848 $\alpha_2$ | 421/124/412 |
| m | 1860 | | |
| sw | 1990 | 1989;1992;2018 | 931/913/139 |
| sw | 2019 | | |
| s | 2104 | 2104;2121 | 422/224 |
| s | 2111 | | |

Fortsetzung Tabelle 17 :

| Int. | gef. | $\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ ber. | hkl[a)] |
|---|---|---|---|
| m | 2277 | 2273;2274;2274;2286; 2296 | 510/431/501/413/134 |
| m-s | 2364 | 2362;2374;2397 | 511/333/115 |

a) hkl für verdoppelte Gitterkonstanten sind unterstrichen; die restlichen Werte beziehen sich auf eine 8Å-Zelle

### 3.3. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Einige Raman- und FIR-Spektren aus den Gruppen 1 - 4 zeigen ausschnittsweise die Abb. 19 und 20. Für die Zuordnung wird von einer Faktorgruppenanalyse (k = 0 (30)) für 1:1 geordnete kubische Perowskite $A_2BB'O_6$ ausgegangen. Diese kristallisieren in der Raumgruppe Fm3m-$O_h^5$ mit einer Formeleinheit pro spektroskopischer Elementarzelle und einer Sorte an $B'O_6$-Oktaedern der Punkt-, Lage- und Faktorgruppe $O_h$. Die insgesamt resultierenden 30 irreduziblen Darstellungen verteilen sich auf die akustische Schwingung ($T_{1u}$) und die optisch aktiven translatorischen Gitterschwingungen $T_1(T_{2g}; R)$, $T_2$ und $T_3$ ($T_{1u}$; IR), die rotatorische Gitterschwingung $R_1(T_{1g}; ia)$ sowie die $B'O_6$-Oktaederschwingungen $\nu_1(A_{1g}; R) + \nu_2(E_g; R) + \nu_3(T_{1u}; IR) + \nu_4(T_{1u}; IR) + \nu_5(T_{2g}; R) + \nu_6(T_{2u}; ia)$. Die $TeO_6$-Schwingungen fallen in Perowskiten $A_2BTeO_6$ stets in ähnliche Frequenzbereiche und liegen z.B. für das kubische $Ba_2CaTeO_6$ bei 748 ($\nu_1$); 610 ($\nu_2$); 580 ($\nu_3$); 395 ($\nu_4$); 409 $cm^{-1}$ ($\nu_5$); sie sind stets von den bei niedrigeren Frequenzen (<300 $cm^{-1}$) befindlichen Translationen getrennt (31).

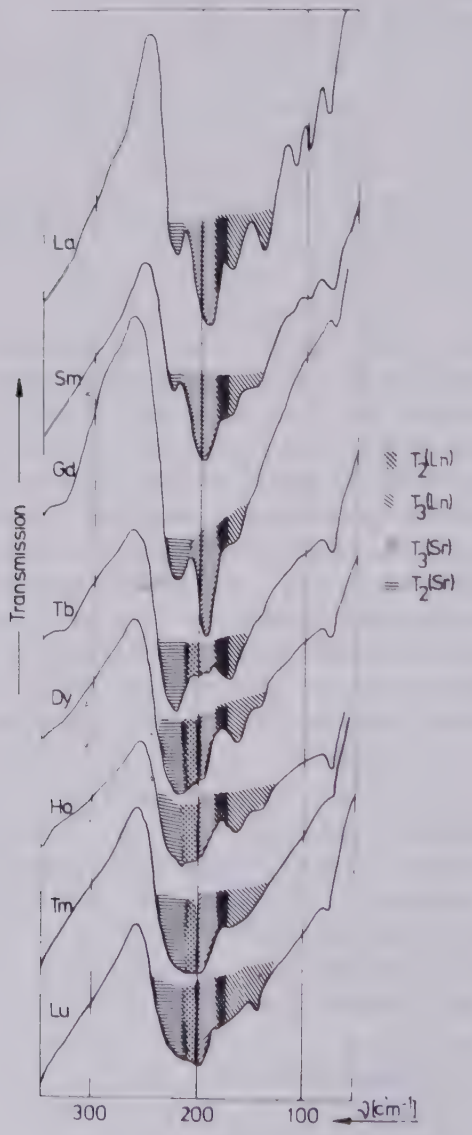
Die Translationen der A- werden mit $T_3$ und diejenigen der B-Ionen mit $T_2$ bezeichnet. Bei statistischer Besetzung derselben kristallographischen Lage mit unterschiedlichen Ionen treten die Translationen der einzelnen Ionensorten nebeneinander auf, da sie charakteristische Schwingungen darstellen. Die A- und

B-Translationen der hier interessierenden Ionensorten fallen in folgende Bereiche: $T_3$(Sr) ~160 - 190 (32); $T_3$(Ln) ~140 - 180 (33); $T_2$(Sr) ~215 - 225 (32); $T_2$(Ln) ~190 - 215 $cm^{-1}$ (34). Die einzelnen Translationsgebiete sind in Abb. 19 durch unterschiedliche Schraffuren voneinander abgehoben.

Die Spektren der 1:1 geordneten Perowskite der Gruppe 1 (Ln = Lu, Yb, Tm) stimmen untereinander praktisch überein und zeigen im Translationsbereich nebeneinander die $T_3$(Ln), $T_3$(Sr), $T_2$(Ln) und $T_2$(Sr). In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Intensitätsberechnungen befinden sich damit die Ln-Ionen sowohl auf den B- als auch auf den A-Positionen. Die $TeO_6$-Oktaederschwingungen fallen hier und in den Gruppen 2 - 4 in die für die $\nu_1$ - $\nu_5$ typischen Gebiete; es werden jedoch keine Einzelbanden sondern Bandengruppen beobachtet. Besonders aussagekräftig ist der $\nu_1$-Bereich (Abb. 20), da die $\nu_1$, die für die Symmetrie $O_h$ als einzige Schwingung zur Rasse $A_{1g}$ gehört, auch bei Symmetrieerniedrigung nicht aufspaltet und aus dem Auftreten mehrerer Frequenzen im $\nu_1$-Gebiet auf das Vorliegen einer entsprechenden Zahl an $TeO_6$-Oktaedern geschlossen werden kann. In der Gruppe 1 werden im $\nu_1$-Gebiet zwei breite, intensive Bandengruppen mit Schwerpunkt bei 760 und 710 $cm^{-1}$ beobachtet. Das Vorliegen mehrerer $TeO_6$-Oktaedersorten steht in Übereinstimmung mit der Besetzung der A- und B-Plätze durch unterschiedliche Ionensorten, da die Symmetrie der $TeO_6$-Oktaeder von der Besetzungsart der 6 Nachbaroktaeder abhängt und die Te-O-Bindungen verschieden stark beansprucht werden.

Innerhalb der Gruppe 2 (Ln = Er-Tb, Y) läßt sich ein Übergang von Gruppe 1 zu Gruppe 2 erkennen. Im $T_3/T_2$-Gebiet fällt mit steigender Ln-Größe die Intensität der $T_2$(Ln), während sie im Vergleich dazu sowohl im $T_3$(Ln)- als auch $T_2$(Sr)-Bereich wächst, was einen zunehmenden Wechsel von $Ln^{3+}$ auf die A- und $Sr^{2+}$ auf die B-Positionen anzeigt. Für Ln = Y erscheint die $T_2$(Y) - wie in anderen Y-haltigen Perowskiten (34) - mit ~240 $cm^{-1}$ bei höheren Frequenzen als die $T_2$(Ln). Im $\nu_1$-Gebiet tritt zu zwei intensitätsstarken Bandengruppen bei ~750 und ~690 $cm^{-1}$, die sich gegenüber der Gruppe 1 leicht nach niedrigeren Frequenzen verschoben haben, eine frequenzärmere Bande bei ~665 $cm^{-1}$, deren Intensität mit steigender Ln-Größe wächst.

Abb. 19 : Ausschnitt aus den FIR-Spektren



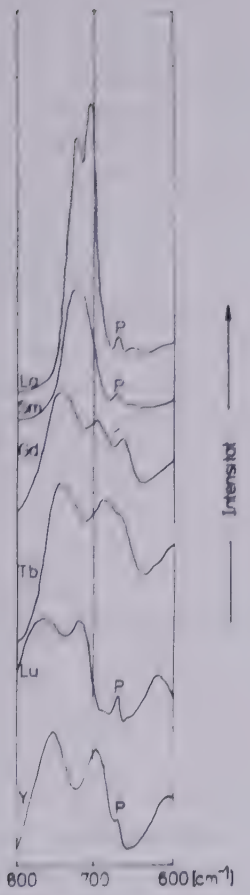



Abb. 20 : Ausschnitt aus den Raman-Spektren (P: Plasmalinie)

Die Schwingungsspektren für die Gruppe 3 (Ln = Gd, Eu) entsprechen einander. Im Unterschied zur Gruppe 2 fehlt im $T_3/T_2$-Bereich die $T_2$(Ln). Aus dem alleinigen Auftreten der $T_3$(Ln), $T_3$(Sr) und $T_2$(Sr) läßt sich auf eine Besetzung der A-Plätze mit $Sr^{2+}$ und $Ln^{3+}$ und der B Positionen mit $Sr^{2+}$ schließen. Im $\nu_1$-Gebiet tritt eine Gruppe von 3 intensitätsstarken Banden bei 740, 700 und 670 $cm^{-1}$ auf.

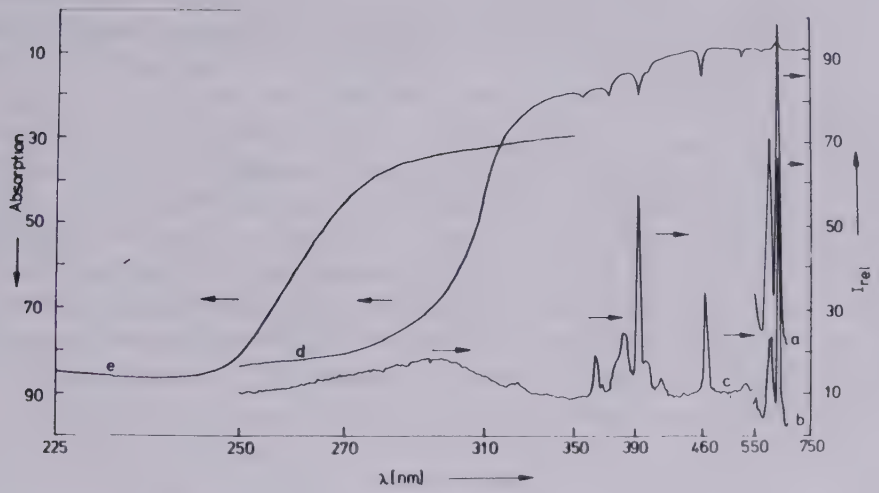
Die tetragonalen Perowskite der Gruppe 4 (Ln = Sm, Nd, Pr, La) zeigen in ihren Schwingungsspektren eine weitgehende Übereinstimmung. Anzeichen für eine Sonderstellung der La-Verbindung ergeben sich nicht. Der Bereich der IR-aktiven Translationen stimmt praktisch mit demjenigen der Gruppe 3 überein, so daß $Sr^{2+}$ und $Ln^{3+}$ in gleichartiger Verteilung vorliegen müssen. Für die $TeO_6$-Schwingungen zeigen sich dagegen Unterschiede. Im $\nu_1$-Gebiet tritt statt einer Gruppe von 3 breiten Banden ein schlankes Dublett bei ~ 725 und 710 $cm^{-1}$ auf. Aus der ähnlichen Frequenzlage ist auf geringe Unterschiede in den Te-O-Bindungen der $TeO_6$-Oktaeder zu schließen, was eine regelmäßigere $TeO_6$-Umgebung als in den Gruppen 1-3 voraussetzt und sich mit einem Wechsel der Kationenfehlstellen von den dem Sauerstoff eng benachbarten B- auf die weiter entfernten A-Plätze erklären ließe.

## 3.4. Optische Untersuchungen

### 3.4.1. Diffuse Reflexions-, Anregungs- und Emissionsspektren

Die diffusen Reflexionsspektren zeigen mit Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy-Yb, Lu (Abb. 21) und Y im UV eine intensive Bande, die dem charge transfer (CT) vom Sauerstoff zum Tellur zuzuordnen ist. Die Bandkanten liegen für Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy-Yb, Lu und Y bei ~235 nm. Mit Ln = Pr, Eu tritt eine energieärmere, starke Bande auf (die Bandkanten liegen für Pr, Eu bei ~250 nm), die einem 4f → 5d Übergang ($4f^2 \rightarrow 4f\,5d$ (Pr) bzw. dem CT vom Sauerstoff zum $Eu^{3+}$ entspricht. Für Ln = Pr, Nd, Sm-Yb werden daneben 4f → 4f-Übergänge in den Termsystemen der dreiwertigen Ionen beobachtet, die in die üblichen Bereiche fallen. Zusätzlich zu den Absorptionen zeigt das Spektrum der Eu-Verbindung zwei Emissionen (Abb. 21) bei 14200 $cm^{-1}$ ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$) und 16400 $cm^{-1}$ ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$).

Abb. 21 : Emissionsspektrum von $Sr_8SrLu_{1,9}Eu_{0,1}\square Te_4O_{24}$ (a)
und $Sr_8SrGd_{1,9}Eu_{0,1}\square Te_4O_{24}$ (b);
Anregungsspektrum von $Sr_8SrLu_{1,9}Eu_{0,1}\square Te_4O_{24}$ (c);
diffuse Reflexionsspektren von
$Sr_8SrEu_2\square Te_4O_{24}$ (d) und
$Sr_8SrLu_2\square Te_4O_{24}$ (e).




Für die undotierten Verbindungen $Sr_8SrLn_2\square Te_4O_{24}$ wird mit Ln = Eu, Tb Photolumineszenz beobachtet. Bei 4f → 4f-Anregung tritt eine rote (Eu: intensivster Übergang $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ bei 16 300 $cm^{-1}$; $\nu_A$ = 25 380 $cm^{-1}$) bzw. grüne Emission (Tb: intensivster Übergang $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ bei 18 380 $cm^{-1}$; $\nu_A$ = 27 030 $cm^{-1}$) auf. Da die Koordinationsverhältnisse einen starken Einfluß auf die $Eu^{3+}$-Lumineszenz ausüben, wurde am Beispiel der Eu-dotierten Verbindungen $Sr_8SrLn_{1,9}Eu_{0,1}\square Te_2O_{24}$ mit Ln = Lu, Gd, La deren Veränderung in Abhängigkeit von der Zugehörigkeit zu der Gruppe 1, 3 oder 4 untersucht.

Die Anregungsspektren für die Eu-Emission (stärkster Übergang $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) zeigen neben den 4f $\rightarrow$ 4f-Übergängen eine breite, energiereichere Bande (~33 000 $cm^{-1}$ (Lu, Gd) bzw. ~32 000 $cm^{-1}$ (La)), die dem CT O $\rightarrow$ Eu entspricht (Abb. 21 für Ln = Lu). Der CT O $\rightarrow$ Eu befindet sich für die KZ 6 bei ~41 000 - 43 000 $cm^{-1}$ und für die KZ 12 bei 29 000 - 33 000 $cm^{-1}$ (11,35,36). Aus der hier beobachteten Lage geht hervor, daß sich das angeregte $Eu^{3+}$ in der KZ 12 und damit auf den A-Plätzen befindet. Die Emissionsspektren der Eu-dotierten Gd- (Abb. 21) und La-Verbindung stimmen praktisch überein und zeigen den für $Eu^{3+}$ in der KZ 12 typischen Verlauf (11). Im Vergleich dazu ist für $Sr_8SrLu_{1,9}Eu_{0,1}\square Te_4O_{24}$ (Abb. 21) der magnetische Dipolübergang $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (16850 $cm^{-1}$) intensiver. Eine hohe $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -Intensität wird für $Eu^{3+}$ in einer Lage mit angenäherter Inversionssymmetrie erwartet (11), welche in $Sr_8SrLu_{1,9}Eu_{0,1}\square Te_4O_{24}$ für $Eu^{3+}$ in der KZ 6 gegeben ist, da sich in den 6 Nachbaroktaedern Tellur befindet. Damit besetzt das $Eu^{3+}$ in der Lu-Verbindung sowohl die KZ 6 als auch 12, was die Ergebnisse der röntgenographischen und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen bestätigt.

## 3.5. Diskussion

Die Perowskite der Reihe $Sr_2Sr_{1/4}Ln^{3+}_{1/2}\square_{1/4}TeO_6 \equiv Sr_8SrLn_2^{3+}\square Te_4O_{24}$ leiten sich von der fehlstellenfreien Verbindung $Sr_2SrTeO_6$ (37) bei teilweisem Ersatz von $Sr^{2+}$ durch $Ln^{3+}$ und Ladungskompensation mit Kationenfehlstellen, $3\ Sr^{2+} \longrightarrow Ln^{3+} + \square$ ; allgemeine Formel $Sr_{3-3x}Ln_{2x}\square_xTeO_6$, mit x = 1/4 ab. Im Gegensatz zum fehlstellenfreien Perowskit treten in Abhängigkeit von der $Ln^{3+}$-Größe unterschiedliche Ordnungsphänomene auf, welche durch Änderungen in der Besetzung der A- und B-Positionen hervorgerufen werden.

In der Gruppe 1 (Ln = Lu, Yb, Tm) sind die Unterschiede zwischen $r_{Ln^{3+}}$ und $r_{Sr^{2+}}$ am größten. Wie die röntgenographischen und spektroskopischen Untersuchungen zeigen, befinden sich die $Ln^{3+}$-Ionen sowohl in den B- als auch in den A-Positionen; es liegt eine 1:1 Ordnung auf den Oktaederplätzen vor. Mit steigender $Ln^{3+}$-Größe verstärkt sich innerhalb der Gruppe 2 (Er-Tb, Y) der $Ln^{3+}$-Wechsel von den A- auf die B-Plätze, gleichzeitig werden 16 Å-Überstrukturreflexe beobachtbar. Da die Intensität dieser Interferenzen jedoch innerhalb der Gruppe 2 kontinuierlich ansteigt, bildet sich die neue Ordnung zunächst nur unvollständig aus und nimmt mit steigendem $Ln^{3+} \longrightarrow Sr^{2+}$- Umverteilung zu. Für die Gruppe 3 ist der $Ln^{3+} \longrightarrow Sr^{2+}$-Platztausch abgeschlossen, die Überstrukturreflexe haben die höchste Intensität erreicht, so daß die innerhalb der Gruppe 2 ablaufenden Ordnungsvorgänge zum Ende gekommen sind.

Für die mit den größten $Ln^{3+}$-Ionen (Ln = Sm, Nd, Pr, La) gebildeten Gruppe 4 bleibt die $Ln^{3+}/Sr^{2+}$-Verteilung zwischen A- und B-Plätzen der Gruppe 3 erhalten. Eine Intensitätsverminderung bei den 8 Å-Überstrukturreflexen spricht jedoch ebenso wie die Veränderungen im Bereich der $TeO_6$-Schwingungen für einen Wechsel von Kationenfehlstellen aus B- in A-Positionen, ob der Wechsel vollständig ist oder eine statistische Verteilung vorliegt, wofür die Bildung bei hohen Temperaturen und die große thermische Beständigkeit sprechen könnte, läßt sich nicht entscheiden.

Bei konstantem $Ln^{3+}$ werden keine Anzeichen für eine reversible Umwandlung von einer Gruppe in die andere gefunden, so daß zwischen gebildeter Struktur und $Ln^{3+}$-Größe eine strenge Beziehung besteht.

# 4. Experimenteller Teil

## 4.1. Ausgangsmaterialien

Zur Verwendung kamen folgende Verbindungen und Elemente:

| | |
|---|---|
| $CaCO_3$ | p.A. (Merck) |
| $CeO_2$ | 99,9 % (Rasmus) |
| $In_2O_3$ | 99,999 % (Riedel de Haen) |
| $Ln_2O_3$ | [Ln = La (bei 850°C zur Gewichtskonstanz geglüht), Nd, Sm-Gd, Dy-Lu, Sc], 99,9 % (Rasmus) |
| $LnO_{1,75}$ | [Ln = Pr, Tb] 99,9 % (Rasmus) |
| $SrCO_3$ | 99,9 % (Ventron) |
| $TeO_2$ | 99,9 % (Merck) |
| W | 99,98 % (Ventron) |

## 4.2. Durchführung der Festkörperreaktionen

Zur Darstellung der Verbindungen wurde das in einer Achatreibschale innig verriebene stöchiometrische Gemisch aus den Ausgangsverbindungen an der Luft während mehrerer Heizperioden geglüht, dazwischen erneut fein verrieben und der Fortgang der Reaktion röntgenographisch verfolgt. Sofern nicht anders angegeben, erfolgte die Ofenentnahme bei der Maximaltemperatur mit nachfolgendem Stehenlassen an der Luft.
Die Festkörperreaktionen wurden in Tiegeln aus Sinterkorund Degussit Al 23 durchgeführt. Die für die Reaktion notwendigen Temperaturen wurden in Tiegelöfen vom Typ TIK 11/12 R (HERAEUS) erzeugt.

## 4.3. Röntgenographische Untersuchungen

### 4.3.1. Grundlagen

Beugungsuntersuchungen liefern eine Anzahl von Interferenzen, deren Beugungswinkel $\vartheta$ durch die Wellenlänge $\lambda$ der verwendeten Röntgenstrahlung, durch die Art des Materials sowie durch die Geometrie der Aufnahme bestimmt sind. Die gemessenen Beugungswinkel erlauben die Berechnung der Netzebenenabstände $d_{hkl}$ und über eine dazu passende Indizierung Aussagen über die Größe und Symmetrie der Elementarzelle.

Die röntgenographischen Untersuchungen dienten zunächst der Verfolgung des Reaktionsablaufs und ermöglichten eine Prüfung der entstandenen Präparate auf Reinheit oder zusätzlich gebildete Nebenprodukte. Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Zählrohrgoniometer-Methode bietet neben einer raschen Arbeitsmöglichkeit - am Anfang der Probenpräparation reicht es in der Regel aus, nur die Linien innerhalb eines charakteristischen Winkelbereichs zu registrieren - den weiteren Vorteil der direkten Bestimmung der Interferenzintensitäten. Letztere sind von der Art und der Anordnung der Atome innerhalb des Kristalls abhängig und können so unter günstigen Umständen zur Aufklärung der Feinstruktur verwendet werden. Zusätzlich ermöglicht das Aussehen der einzelnen Reflexkonturen Rückschlüsse auf Teilchengröße und Kristallisationsgrad des Probenmaterials. Schließlich können durch eine quantitative Auswertung der Beugungswinkel die Gitterkonstanten bestimmt werden.

### 4.3.2. Aufnahmetechnik

Zur Aufzeichnung der Röntgerdiagramme dienten Zählrohrgoniometer 1120 und 1130 der Firma Philips (Abb. in 38). Als Detektor kam das Proportionalzählrohr PW 1965, angeschlossen an einen Ratemeter PW 6410, zum Einsatz. Die notwendige intensitätskonstante Emission von Ni-gefilterter CuKα-Strahlung wurde mit Hilfe einer hochstabilisierten Gleichspannung von 40 kV bei 30 mA in einer Röntgenröhre erzeugt.

Für Routine- und Übersichtsmessungen betrug die Registriergeschwindigkeit $0{,}5^{o}$/min bei einem Papiervorschub von 5 mm/min, zur Bestimmung von Gitterkonstanten $0{,}125^{o}$/min (Papiervorschub 2,5 mm/min).
Für die Blenden wurden folgende Werte gewählt: Apertur $1^{o}$, Zählrohrblende 0,1 und Streublende $1^{o}$.
Die Ausmessung der Interferenzlagen erfolgte über mitgezeichnete Winkelmarken (Schrittweite $0{,}5^{o}$), die mit Hilfe des 220-Reflexes von Gold ($2\vartheta = 64{,}58^{o}$ für $CuK\alpha_1$) - wenn notwendig - eine entsprechende Korrektur erfuhren.
Als Wellenlänge der CuKα-Strahlung wurde $\overline{\lambda}$ = 1,5418 Å eingesetzt (39). Sobald bei höheren Beugungswinkeln eine $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung erkennbar war, geschah die Auswertung mit $\lambda_{\alpha 1}$ = 1,5405 Å und $\lambda_{\alpha 2}$ = 1,5443 Å (39).
Die Gitterkonstanten wurden soweit verfeinert, daß die damit berechneten $\sin^2\vartheta$-Werte mit den bei höheren Beugungswinkeln gefundenen optimal übereinstimmten.

### 4.3.3. Intensitätsberechnungen

Die einzelnen Interferenzen (registriert bei $1/8^{o}$/min Goniometergeschwindigkeit und 5 mm/min Papiervorschub) wurden auf Transparentpapier (90 g/m$^2$) aufgezeichnet, ausgeschnitten, ihre Masse durch Wägung bestimmt ($I_{gef.}$) und ihre Summe auf die der berechneten Intensitäten $I_c$ (calculated) innerhalb des angegebenen Winkelbereichs normiert ($I_o$ (observed)).

$$I_o = I_{gef.} \cdot \frac{\Sigma I_c}{\Sigma I_{gef.}}$$

Für die Berechnung fand das Programm Lazy Pulverix von Yvon, Jeitschko und Parthé (40,41) Verwendung, das, dem Telefunken-Rechner TR 440 im Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Tübingen angepaßt, in der dortigen Programmbibliothek vorhanden ist.

Der Zuverlässigkeitsfaktor R' wurde berechnet nach:

$$R' = \frac{\Sigma_{hkl} |I_c - I_o|}{\Sigma_{hkl} I_c}$$

mit $I_c$ als berechneter und $I_o$ als beobachteter Reflexintensität.

## 4.4. Diffuse Reflexionsspektren

Die Messung der Reflexionsspektren erfolgte am DMR 21 (ZEISS), in Verbindung mit dem Reflexionsansatz ZR 21 (ZEISS). Die Einstrahlung mit Hilfe einer Halogenlampe ist polychromatisch und diffus. Die Abnahme des reflektierten Lichtes erfolgt unter $8^o$ zur Flächennormalen der Probe. Meßgeometrie ist ${}_dR_8$ (42). Die Monochromatisierung erfolgt erst nach der Abnahme des reflektierten Lichtes.
Im Bereich von 2500 nm bis 600 nm wird sublimierter Schwefel als Standard und eine PbS-Zelle als Detektor benutzt, im Bereich von 800 nm bis 325 nm dient $BaSO_4$ als Standard, der Photoempfänger R 446 als Detektor. Für Messungen bis 220 nm Standard $BaSo_4$) fand der Zeiss-Spektrograph PMQ II mit dem Remissionsansatz RA2 Verwendung (PMT: 1P28). Die Bandenintensitäten wurden auf Transparentpapier aufgezeichnet, ausgeschnitten und ihre Masse durch Wägung bestimmt.

## 4.5. IR-spektroskopische Messungen

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte nach der KBr-Methode mit dem Beckman Spektrographen IR 20A im Wellenzahlenbereich von 4000 bis 250 $cm^{-1}$ (Registriergeschwindigkeit 1200 $cm^{-1}$/min). Eine Aufzeichnung des besonders interessanten Teils des Spektrums unter 1000 $cm^{-1}$ fand mit der kleineren Registriergeschwindigkeit von 120 $cm^{-1}$/min statt. Zur Bereitung der KBr-Tabletten wurden ca. 5 - 10 mg der zu untersuchenden Substanz mit 200 - 300 mg KBr verrieben und unter einem Druck von 8 - 10 Tonnen zu einer Tablette gepreßt.

## 4.6. FIR-spektroskopische Messungen

Die FIR-Spektren wurden mit dem IR-Fourier-Spektrometer IFS 114c der Firma Bruker im Bereich von 650 - 100 bzw. 50 $cm^{-1}$ aufgenommen (Polyethylen-Presslinge).
Für die Abbildungen fand im Gebiet von 400 - 250 $cm^{-1}$ eine Angleichung an die IR-Intensitäten statt.

## 4.7. Raman-spektroskopische Messungen

Zur Aufnahme der Raman-Spektren fand der Coderg-Spektrograph PH1 Verwendung. Die Präparate befinden sich dazu in Glaskapillaren. Als Energielinie diente die Linie eines Kryptonlasers bei 647,1 nm bzw.eines Argonlasers bei 514,5 nm für Tb, Gd.

## 4.8. Lumineszenzmessungen

### 4.8.1. Anlage

Als Lichtquelle dient eine Xenonhochdrucklampe XBO 450 (Osram), gespeist von einem Siemensnetzgerät VX 501r - 5b. Deren Licht fällt nach der spektralen Zerlegung in einem Einfachmonochromator M4QII (ZEISS) mit Motorantrieb auf die Probe. Das von der Probe, senkrecht zur Einstrahlrichtung emittierte Licht wird in einem zweiten Monochromator vom gleichen Typ M4QII erneut zerlegt und trifft dann auf den Photomultiplier 1P28 (RCA). Dieser erhält seine Energie vom Photometersystem PMQ II (ZEISS). Die Betriebsspannung beträgt 800 V (Stellung HV II am PMQ II).

Das Gerät verstärkt das Ausgangssignal des Multipliers und führt es einem Kompensationsschreiber 255 (Linear) zu. Um kleine Spaltwerte zu erreichen und so eine möglichst gute Auflösung der Spektren, wird der Vorverstärker des Schreibers mit genützt und die maximale Verstärkung des 1 mV Bereichs gewählt. Das Photometersystem arbeitet ebenfalls bei maximaler Verstärkung. Die Kalibrierung der Spektren erfolgt manuell durch betätigen eines Markers am Schreiber.
Bei konstant gehaltener Wellenlänge des ersten Monochromators und variabler des zweiten lassen sich Emissionsspektren bzw., bei umgekehrten Vorgehen, Anregungsspektren der Proben registrieren.
Als Probenträger dienen die zur röntgenographischen Untersuchung verwendeten Objektträger, auf welchen die Substanzen mit Klebstoff aufgebracht wurden (Schema der Meßanlage in (43)).

### 4.8.2. Tieftemperaturmessungen

Die zu untersuchende Probe wird auf der Innenwand eines Spezialdewars aus Quarz mit Klebstoff aufgebracht, auf ihrer Rückseite mit einem schwarzen Papier abgedeckt, der Dewar mit flüssigem Stickstoff gefüllt und zur Messung in den Strahlengang gebracht. Das Anblasen mit trockener Luft verhindert die Kondensation von Wasser an der Außenwand. Die Messungen bei 77 K erfolgten ansonsten wie unter 4.8.1. beschrieben.

### 4.8.3. $S_{norm}$-Werte

Diese Werte wurden berechnet aus dem Quadrat der Spaltbreitenprodukte (in nm) der beiden verwendeten Monochromatoren. Sie können als grobes Maß für die Lumineszenzintensität von Proben angesehen werden, wobei die Intensität mit sinkendem $S_{norm}$ steigt.

## 4.9. Analysen

Die Te-Bestimmung erfolgte nach der in (44,45) angegebenen Arbeitsvorschriften, gravimetrisch als Te.
Analysendaten und Dichtewerte finden sich in 3.2. Tabelle 12.

## 4.10. Dichtebestimmung

Die Dichte wurde pyknometrisch bei 22,2°C bestimmt. Als Benetzungsflüssigkeit diente durch Destillation gereinigtes n-Octan. Die Temperatureinstellung erfolgte in einem Thermostaten. Die Dichte $\rho_{gef.}$ berechnet sich nach folgender Formel:

$$\rho_{gef.} = \frac{m_{Subst}}{V_{ges} - \frac{m_{ges} - m_{Subst}}{\rho_{Oc}}} \quad g/cm^3$$

Dabei sind:

$m_{Subst}$ = eingewogene Substanzmenge in g

$m_{ges}$ = Gewicht von Substanz und Octan in g

$V_{ges}$ = Volumen von Substanz und Octan in g

$\rho_{Oc}$ = Dichte von Octan

Zur Berechnung der röntgenographischen Dichte $\rho_{ber.}$ diente nachstehende Gleichung:

$$\rho_{ber.} = \frac{N \cdot FG}{V \cdot N_L}$$

FG = Formelgewicht

N = Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle

V = Volumen der Elementarzelle

$N_1$ = $6{,}022045 \times 10^{23}$ (Loschmidt'sche Zahl) (46)

## L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

(1) J.B.Goodenough u. J.M.Longo, Landolt-Börnstein, Neue Serie, Gruppe III,Band 4a, S.126, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1970

(2) S.Nomura, Landolt-Börnstein, Neue Serie, Gruppe III, Band 12a, S. 368, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1978)

(3) B.Betz u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 488, 159-176 (1982)

(4) S.Kemmler-Sack u. A.Ehmann, Z.anorg.allg.Chem. 479, 184-190 (1981)

(5) H.-J.Schittenhelm u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 425, 175-179 (1976)

(6) I.Lindner u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 495, 89-104 (1982)

(7) H.-J.Rother u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 465, 179-182 (1980)

(8) R.Braun u. S.Kemmler-Sack, Naturwissenschaften 70, 463 (1984)

(9) H.-D.Autenrieth, S.Kemmler-Sack u. W.Wischert, phys.stat.sol. (a) 83, 631 (1984)

(10) H.-D.Autenrieth u. S.Kemmler-Sack, Mater.Chem.Phys., im Druck

(11) G.Blasse u. S.Kemmler-Sack, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 87, 352 (1983)

(12) A.A.Kaminskii, "Laser Crystals", Springer Series in Optical Sciences, Vol.14, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1981)

(13) M.J.Weber in "Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy" ( . .Edelstein, Ed.) p.275, ACS Symposium Series 131, American Chemical Society, Washington D.C. (1980)

(14) R.Braun u. S.Kemmler-Sack, Z.Naturforsch. 39a, 1115-1119 (1984)

(15) H.-D.Autenrieth u. S.Kemmler-Sack, J.Solid State Chem., im Druck

(16) R.Braun u. S.Kemmler-Sack, J.Solid State Chem. 54, 108 (1984)

(17) K.K.Cloß, S.Kemmler-Sack u. W.Wischert, J.Solid State Chem. 56, 126-129 (1985)

(18) L.F.Johnson, L.G.Van Uitert, J.J.Rubin u. R.A.Thomas, Phys.Rev. 133, A494 (1964)

(19) R.Braun u. S.Kemmler-Sack, Naturwiss., im Druck
(20) S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 489, 55 (1982)
(21) N.Riehl, Einführung in die Lumineszenz, Verlag Karl Thiemig KG, München (1971)
(22) S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 483, 126 (1981)
(23) K.K.Cloß u. S.Kemmler-Sack, J.Solid State Chem. 48, 295 (1983)
(24) G.Blasse, Ber.Bunsengesellschaft 87, 698 (1983)
(25) H.Ruffler, Ullmanns Encyclopädie der techn.Chem. 16, 179 Verlag Chemie, Weinheim, New York (1978)
(26) S.Kemmler-Sack u. A.Ehmann, Naturwiss. 70, 250 (1983)
(27) S.Kemmler-Sack, Naturwiss. 69, 38 (1982)
(28) R.D.Shannon, Acta Cryst. A32, 751 (1976)
(29) K.K.Cloß, Diplomarbeit, Tübingen (1982)
(30) D.H.Adams u. D.L.Newton, "Tables for Factor Group and Point Group Analysis", Beckman RIIC Ltd., Croydon (1970)
(31) A.Fadini, I.Jooss, S.Kemmler-Sack, G.Rauser, H.-J.Rother, E.Schillinger, H.-J.Schittenhelm u. U.Treiber, Z.anorg.allg.Chem. 439, 35 (1978)
(32) H.Killinger, Wissenschaftliche Arbeit, Tübingen (1980)
(33) U.Treiber, Dissertation, Tübingen (1981)
(34) H.Bader u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 466, 97 (1980)
(35) G.Blasse in "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths" vol.4, p 258, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford (1979)
(36) G.Blasse, G.J.Dirksen u. L.H.Brixner, J.Solid State Chem. 46, 294 (1983)
(37) E.D.Politova u. Y.N.Venevtsev, Mat.Res.Bull. 10, 319 (1975)
(38) H.Krischner, "Einführung in die Röntgenstrukturanalyse", 2.Aufl. Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden (1980) S.50
(39) K.Sagel, "Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse", Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1967)
(40) Lazy Pulverix, Programme to calculate theoretical x-ray and neutron diffranction powder patterns, Geneva, 1.12.1977 from K.Yvon, W.Jeitschko u. E.Parthé
(41) K.Yvon, W.Jeitschko u. E.Parthé, J.Appl.Cryst. 10, 73 (1977)
(42) G.Kortüm, Reflexionsspektroskopie, Springer Verlag, Berlin (1969)

(43) R.Braun, Diplomarbeit, Tübingen (1983)
(44) H.Roller u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 466, 103 (1980)
(45) H.-J.Schittenhelm u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 445, 152 (1978)
(46) F.W.Küster, "Rechentafeln für die chemische Analytik", 102.Auflage, Walter de Gruyter u. Co, Berlin (1982) S.198

Meine akademischen Lehrer waren:

E.Bayer, H.Eckstein, G.Gauglitz, G.Häfelinger, H.P.Hagenmaier, M.Hanack, V.Hoffmann, G.Jung, S.Kemmler-Sack, D.Krug, U.Kunze, E.Lindner, I.-P.Lorenz, H.Mauser, H.Oberhammer, D.Oelkrug, H.Pauschmann, G.Pausewang, W.Rundel, V.Schurig, F.F.Seelig, H.Stegmann, J.Strähle, H.Suhr, W.Voelter, W.Zeil

LEBENSLAUF

Persönliche Daten

| | |
|---|---|
| Geburtstag: | 25. Juni 1955 |
| Geburtsort: | Reutlingen |
| Eltern: | Josef Renner |
| | Eleonore Renner, geb. Heer |
| Familienstand: | verheiratet seit 12. März 1982 |
| | mit Diplom Chemiker Knut Detlef Cloß |
| | 4. April 1984 Geburt der Tochter Solveig Kirsten |

Ausbildung

| | | |
|---|---|---|
| Schulbildung; | 1962 - 1966 | Grundschule in Reutlingen |
| | 1966 - 1975 | Johannes-Kepler-Gymnasium Reutlingen |
| | | Reifezeugnis Mai 1975 |
| Berufsausbildung: | Okt.1975-Dez.1981 | Studium der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen |
| | | Abschluß: Diplomprüfung |
| | Jan.1982-Juli 1982 | Diplomarbeit bei Frau Professor Dr. S.Kemmler-Sack "Über Perowskitphasen in den Systemen $Sr_8SrSE_{2,0}\square W_{4-x}Te_xO_{24}$ (SE=Y,La,Pr,Nd,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy, Ho,Er,Tm,Yb,Lu; x=0-4) unter besonderer Berücksichtigung der Photolumineszenz". |
| | Aug.1982-Mai 1985 | Anfertigung der vorliegenden Dissertation "Über Systeme vom Typ $Sr_8SrB_2^{3+}\square M_4^{6+}O_{24}$ (B=La,Pr-Nd, Sm-Lu,Y; M=W,Te) Sensibilisierte IR-Emission und Phasenverhältnisse" unter Anleitung von Frau Prof. Dr. S.Kemmler-Sack am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen |

Berufstätigkeit

| | |
|---|---|
| Sept.1982-Dez.1984 | Wissenschaftliche Angestellte am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen |
| seit Febr. 1985 | Nebenlehrer an der Kaufmännischen Berufsfachschule mit Wirtschafts- gymnasium Tübingen |